

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

# **Conception de matériaux liquides-cristallins basée sur la combinaison de la métathèse croisée et de la chimie click**

Thèse présentée à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel  
pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences par

**Thi Minh Nguyet TRINH**

Chimiste diplômée de l'Université Nationale du Vietnam, Hanoi (Vietnam)

Membres du jury :

Prof. Robert Deschenaux  
Prof. Georg Süss-Fink  
Prof. Jean-François Nierengarten

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

Soutenue le 19 novembre 2012



**IMPRIMATUR POUR LA THESE**

**Conception de matériaux liquides-cristallins  
basée sur la combinaison de la métathèse  
croisée et de la chimie click**

**Thi Minh Nguyet TRINH**

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

sur le rapport des membres du jury :

Prof. Robert Deschenaux, Université de Neuchâtel, directeur de thèse

Prof. Georg Süss-Fink, Université de Neuchâtel

Prof. Jean-François Nierengarten, Université de Strasbourg, F

Le doyen

Prof. Peter Kropf

Neuchâtel, le 13 décembre 2012



## Remerciements

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

J'aimerais remercier tout d'abord mon directeur de thèse, le Prof. Robert Deschenaux, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma thèse sur des sujets passionnants. Je le remercie pour ses conseils, ses encouragements, sa confiance et la sympathie qu'il m'a accordée.

Je remercie sincèrement le Prof. Georg Süss-Fink et le Prof. Jean-François Nierengarten d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à lire mon manuscrit, pour leurs remarques et notre discussion lors de mon examen de thèse.

Je remercie chaleureusement le Prof. Bertrand Donnio, de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, en France pour les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur mes composés.

J'exprime ma sincère reconnaissance à l'ensemble de mes collègues du groupe (Luyen, Divambal, Virginie, Tung, Cyril, Y, Anaïs, Sylvain, Stéphane, Sebastiano) pour leur aide et leur gentillesse. Je tiens à remercier tout particulièrement Virginie qui m'a aidé pour corriger les fautes de grammaire et d'orthographe dans mon manuscrit et les autres papiers importants. Merci à Sébastien et Lionel pour les synthèses et les autres travaux au laboratoire qu'ils ont fait dans le cadre de leur apprentissage.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres de l'institut de chimie pour votre bonne humeur et votre amitié. En particulier, je souhaite remercier Armelle Vallat, Claudio Salvi et Julien Furrer du service analytique facultaire pour les analyses de masse et de RMN. Merci aussi à Mme Tissot qui m'a facilité toutes les démarches administratives.

Je pense tout particulièrement à tous mes amis Van, Hanh, Luyen, Y, Tung, Alain, Ho, Tu, Tai, Le... qui m'ont beaucoup aidé dans la vie quotidienne. J'ai trouvé au milieu d'eux une ambiance amicale et chaleureuse dont je garderai un excellent souvenir. Je suis très heureuse de les avoir rencontrés.

Je voudrais remercier mes amis qui habitent loin. Je remercie Duc et Tai pour leur amitié sincère et durable depuis 10 ans. Je les considère comme mes frères. Je remercie beaucoup Albin pour sa gentillesse, sa patience lorsque je suis arrivée en Suisse, surtout le période où je vivais à Chambrévey.

Je n'oublie pas d'adresser tous mes remerciements à mes anciens professeurs, le Prof. Nhu Tai Dang et Prof. Thi My Linh Tran qui m'ont toujours donné de précieux conseils.

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents, mes frères, ma famille pour tout l'amour, le soutien et les sacrifices qu'ils m'ont apportés à tous les moments de ma vie.



# Résumé

Ce travail de thèse traite de la conception de nouveaux matériaux mésomorphes basée sur la métathèse croisée ou sur la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Les dendrons cyanobiphényles, poly(aryl esters) nématiques chiraux et poly(aliphatique esters) smectiques chiraux ont été choisis pour obtenir des composés formant des mésophases chirales.

Les dendrimères Janus ont été synthétisés par métathèse croisée ou par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Les composés obtenus présentent un comportement liquide-cristallin en accord avec la structure des dendrons constitutifs. La formation de double liaison centrale ainsi que l'apparition du noyau triazole ne perturbent pas la formation des mésophases. Les résultats obtenus ont montré que la métathèse croisée et la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée sont des nouvelles méthodologies efficaces pour élaborer des dendrimères liquides-cristallins du type Janus.

Nous avons étudié la synthèse convergente de dendrons par métathèse croisée ou par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Les dendrons symétriques de première génération ont été obtenus par une double réaction de métathèse croisée. Le dendron de première génération contenant deux mésogènes différents a été synthétisé par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Des dendrons de deuxième génération n'ont pas été obtenus en raison de la difficulté de la deuxième réaction de métathèse croisée. La synthèse des dendrons de première génération et de leurs dérivés a donné des résultats intéressants puisque des propriétés mésomorphes ont été obtenues. Ces dendrons pourraient être utilisés pour des couplages avec le ferrocène et d'autres dendrons ou pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'or et des nanotubes de carbone.

**Mots-clés :** métathèse croisée, chimie click, dendrons, dendrimères, cristaux liquides, organisation supramoléculaire.



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

18C6	<i>18-Crown-6</i> (éther couronne [18, 6])
Anal.	Analyse élémentaire
Arom.	Aromatique
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Cr	Solide ou solide cristallin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DEAD	Diéthyl azodicarboxylate
DMAP	<i>N,N'</i> -diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
ESI	Ionisation électro-spray
Ether	Ether diéthylique
AcOEt	Acétate d'éthyle
G0	Génération zéro
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
GPC	Chromatographie sur gel perméable
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
M	Phase non identifiée
MeOH	Méthanol
Min	Minute
MS	Spectroscopie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
NaAsc	Ascorbate de sodium
POM	Microscope optique à lumière polarisée
$\Delta H$	Différence d'enthalpie

<i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	Acide para-toluène sulfonique monohydraté
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Sm	Phase smectique
SmA	Phase smectique A
SmA*	Phase smectique A chirale
SmC	Phase smectique C
SmC*	Phase smectique C chirale
SmM*	Phase smectique inconnue chirale
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tert-butylammonium
TBDMCl	<i>tert</i> - Butyldiméthylchlorosilane
Tg	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
XRD	Diffraction aux rayons X

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b> .....	17
<b>1.1</b>	<b>L'état cristal liquide</b> .....	17
1.1.1	Généralités .....	17
1.1.2	Les mésogènes calamitiques.....	17
1.1.3	Les phases constituées par des molécules calamitiques.....	18
1.1.4	Effet de la chiralité sur les mésophases .....	20
1.1.4.1	<i>La phase cholestérique</i> .....	20
1.1.4.2	<i>La phase smectique C chirale</i> .....	20
1.1.5	Polymorphisme liquide-cristallin.....	21
<b>1.2</b>	<b>La métathèse croisée d'oléfines</b> .....	22
1.2.1	Généralités sur la métathèse.....	22
1.2.2	Les catalyseurs de la métathèse d'oléfines .....	23
1.2.3	Mécanisme.....	26
1.2.4	La métathèse croisée.....	27
1.2.5	Application de la métathèse croisée à la synthèse de matériaux .....	28
<b>1.3</b>	<b>La chimie click</b> .....	30
1.3.1	Généralités .....	30
1.3.2	Les catalyseurs .....	31
1.3.2.1	<i>Réduction in situ de sels de Cu(II)</i> .....	31
1.3.2.2	<i>Oxydation du cuivre métallique</i> .....	31
1.3.2.3	<i>Utilisation directe de sels de Cu(I)</i> .....	31
1.3.3	Mécanisme.....	32
1.3.4	Application au domaine de la chimie macromoléculaire .....	33
<b>2</b>	<b>But du travail</b> .....	35
<b>3</b>	<b>Synthèses et caractérisations de dendrimères liquides-cristallins par métathèse croisée</b> .....	39
3.1	Introduction .....	41
3.2	Synthèses et caractérisations .....	42
3.2.1	Oléfines du type I.....	42
3.2.2	Oléfines du type II.....	43
3.2.3	Fonctionnalisation par métathèse croisée.....	44
3.3	Propriétés mésomorphes.....	48
3.4	Etudes par diffraction des rayons X .....	52
3.5	Conclusion.....	54

<b>4 Synthèses et caractérisations de dendrimères liquides-cristallins par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée.....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2 Voie de synthèse et formule des monomères du type AB.....</b>	<b>59</b>
4.2.1 Voie de synthèse.....	59
4.2.2 Formule des monomères du type AB.....	59
<b>4.3 Synthèses .....</b>	<b>59</b>
4.3.1 Synthèses des monomères .....	59
4.3.2 Combinaison des mésogènes par chimie click et métathèse croisée.....	61
4.3.3 Combinaison du dendron chiral et dendron cyanobiphényle de première génération.....	63
4.3.3.1 Synthèse des alcynes suivie de la réaction de chimie click .....	63
4.3.3.2 Synthèse des oléfines du type II .....	64
4.3.3.3 Fonctionnalisation par métathèse croisée .....	65
4.3.4 Combinaisons des dendrons chiraux .....	65
4.3.4.1 Synthèse d'un alcyne suivie de la réaction de chimie click.....	65
4.3.4.2 Synthèse des oléfines du type II .....	66
4.3.4.3 Fonctionnalisation par métathèse croisée .....	67
<b>4.4 Caractérisations.....</b>	<b>69</b>
4.4.1 Analyses RMN- <sup>1</sup> H.....	69
4.4.1.1 RMN- <sup>1</sup> H des monomères du type AB, des alcynes et des oléfines du type I contenant un noyau triazole .....	69
4.4.1.2 RMN- <sup>1</sup> H des oléfines du type II .....	72
4.4.1.3 RMN- <sup>1</sup> H des composés synthétisés par la combinaison de la réaction click et de la métathèse croisée .....	72
4.4.2 Analyses par GPC.....	73
<b>4.5 Propriétés mésomorphes.....</b>	<b>74</b>
4.5.1 Les propriétés mésomorphes des composés contenant des mésogènes .....	74
4.5.2 Propriétés mésomorphes de composés contenant des dendrons de première génération.....	77
4.5.3 Propriétés mésomorphes des composés contenant dendrons chiraux .....	81
<b>4.6 Conclusion.....</b>	<b>84</b>
<b>5 Synthèses et caractérisations de dendrons liquides-cristallins par une double réaction de métathèse croisée .....</b>	<b>85</b>
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>5.2 Synthèses et caractérisations .....</b>	<b>88</b>
5.2.1 Synthèse des précurseurs .....	88

5.2.2	Synthèse du dendron cyanobiphényle de première génération.....	88
5.2.3	Synthèse d'un dendron chiral de première génération.....	90
5.2.4	Synthèse de dendrons chiraux de deuxième génération.....	92
5.3	Propriétés mésomorphes.....	103
5.4	Conclusion.....	105
6	Synthèses et caractérisations de dendrons par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée.....	107
6.1	Introduction.....	109
6.2	Synthèses et caractérisations.....	110
6.2.1	Synthèse du précurseur du type ABC.....	110
6.2.2	Synthèse d'un dendron de première génération.....	111
6.2.3	Synthèse d'un dendron de deuxième génération.....	114
6.2.4	Fonctionnalisation des dendrons sur monomère du type AB.....	117
6.3	Propriétés mésomorphes.....	122
6.4	Conclusion.....	124
7	Collaboration.....	125
7.1	Introduction.....	127
7.2	Synthèses.....	127
7.3	Propriétés mésomorphes.....	128
7.4	Conclusion.....	129
8	Conclusions et perspectives.....	131
8.1	Conclusions.....	133
8.2	Perspectives.....	134
9	Partie expérimentale.....	137
9.1	Réactifs, gaz et solvants.....	139
9.1.1	Réactifs.....	139
9.1.2	Gaz.....	142
9.1.3	Solvants.....	142
9.1.3.1	<i>Solvants techniques</i> .....	142
9.1.3.2	<i>Solvants non distillés</i> .....	143
9.1.3.3	<i>Solvants distillés</i> .....	143
9.1.3.4	<i>Solvants deutérés</i> .....	143
9.2	Techniques expérimentales.....	143
9.2.1	Chromatographie sur couche mince (CCM).....	143
9.2.2	Chromatographie sur colonne (CC).....	143
9.2.3	Chromatographie colonne sur gel d'exclusion Bio-Rad.....	143

9.2.4	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	144
9.2.5	Chromatographie sur gel perméable (GPC).....	144
9.2.6	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	144
9.2.7	Analyse élémentaire (AE) .....	144
9.2.8	Spectrométrie de masse (MS) .....	145
9.2.9	Spectrométrie infrarouge (IR).....	145
9.2.10	Microscope à lumière polarisée (POM) .....	145
9.2.11	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC).....	145
9.3	Synthèses .....	146
10	Bibliographie.....	199
11	Annexes.....	207
11.1	Annexe I : Structures des composés.....	209
11.2	Annexe II : Schémas de synthèse des composés de base .....	226
11.2.1	Schémas de synthèse des dendrons cyanobiphényles .....	226
11.2.2	Schémas de synthèse des dendrons poly(aryl esters) nématiques chiraux .....	228
11.2.3	Schémas de synthèse des dendrons poly(aliphatiques esters) smectiques chiraux .... .....	231
11.3	Annexe III : Mn, Mw et polydispersité des composés .....	233
11.4	Annexe IV : Analyses des structures des composés non-souhaités .....	237

# **1 Introduction**



## 1.1 L'état cristal liquide

### 1.1.1 Généralités

En plus des trois états de la matière couramment rencontrés (solide, liquide et gazeux), il existe des substances possédant un état intermédiaire situé entre l'état solide et l'état liquide : l'état liquide-cristallin. Les composés présentant ces états sont appelés cristaux liquides.

En 1888, Reinitzer<sup>1</sup> et Lehmann<sup>2</sup> étudièrent les cristaux de benzoate de cholestérol. Ils découvrirent que ces cristaux déviaient la lumière polarisée et que ceux-ci avaient certaines propriétés similaires à celles retrouvées dans les liquides notamment une certaine viscosité (donc un écoulement). Ils proposèrent alors de les nommer « cristaux liquides ». En 1922, Friedel<sup>3</sup> parlait plutôt d'état mésomorphe (du grec *mesos* : intermédiaire et *morphe* : forme) ou de mésophase.

Il existe deux grandes catégories de cristaux liquides : les lyotropes et les thermotropes.

- Les cristaux liquides lyotropes forment des phases liquides-cristallines en présence d'un solvant (polaire ou apolaire). Ces mésophases se forment en fonction de la concentration et de la température. C'est le cas de nombreux cristaux liquides biologiques et ceux utilisés en cosmétologie et pharmacologie.
- Les cristaux liquides thermotropes forment des mésophases dans un intervalle de température. Cette famille de cristaux liquides a un rôle important dans la vie quotidienne et possède un éventail d'application dans la fabrication d'objets courants : montres, jeux vidéo, calculatrices, téléphones mobiles, ordinateurs, thermomètres.

Il existe également des molécules présentant des phases thermotropes ainsi que des phases lyotropes en présence de solvant. Elles sont appelées amphotropes.

Plusieurs types de molécules peuvent générer un état mésomorphe. Ces molécules sont appelées mésogènes et l'existence des mésophases est fondamentalement due à leur anisotropie. Un mésogène possède habituellement une partie rigide et une ou plusieurs parties flexibles<sup>4</sup>.

On distingue deux formes de mésogène : une forme allongée (appelée mésogène calamitique) et une forme de disque (appelée mésogène discoïde). Dans le cadre de nos études, nous nous intéresserons seulement aux cristaux liquides thermotropes calamitiques.

### 1.1.2 Les mésogènes calamitiques

La structure générale des mésogènes calamitiques est présentée dans la figure 1.1. Généralement, la partie rigide est constituée de cœurs aromatiques (ou hétéroaromatiques) qui sont reliés entre eux ou reliés par des jonctions centrales<sup>5-7</sup> (par exemple :  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ ). Cette partie joue un rôle essentiel dans l'anisotropie des

mésogènes induisant l'existence de mésophases. Les groupes terminaux permettent, quant à eux, de contrôler les propriétés de polarité des mésogènes. Ces groupes peuvent être identiques ou différents. Ils sont couramment des chaînes aliphatiques (alkyles ou alkoxy).



Figure 1.1 Structure générale d'une unité mésomorphe

### 1.1.3 Les phases constituées par des molécules calamitiques

Les phases formées par les molécules calamitiques sont subdivisées en deux groupes : les phases nématique et smectique (lamellaire).

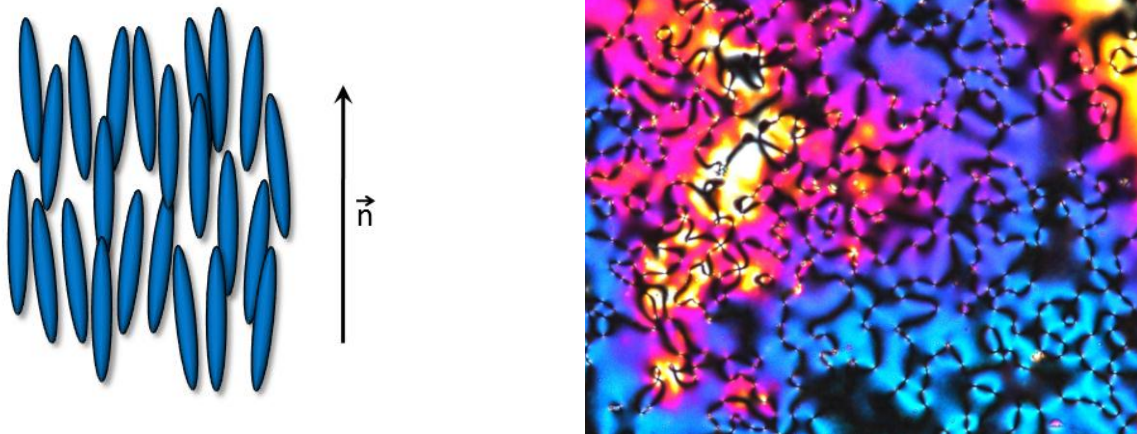
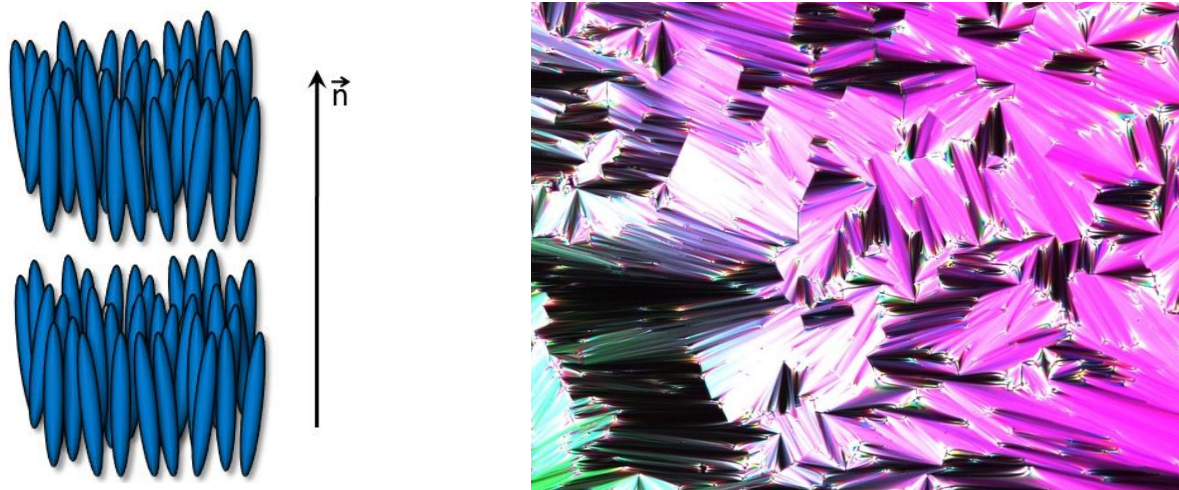


Figure 1.2 Représentation schématique de la phase nématique (à gauche) et image au POM d'une texture de type Schlieren pour la phase nématique (à droite).

La phase nématique, notée N, (du grec *nêmatos* : fil) qui est la mésophase la plus proche du liquide isotrope est la moins ordonnée. Les molécules constituant cette phase possèdent une structure organisée selon une seule direction. Elles bougent librement mais sont toutes orientées, en moyenne, parallèlement à un vecteur directeur (Figure 1.2). Cette mésophase possède une viscosité comparable à celle des liquides. En microscopie (POM), la phase N forme des filaments dont la texture est appelée texture de type Schlieren.

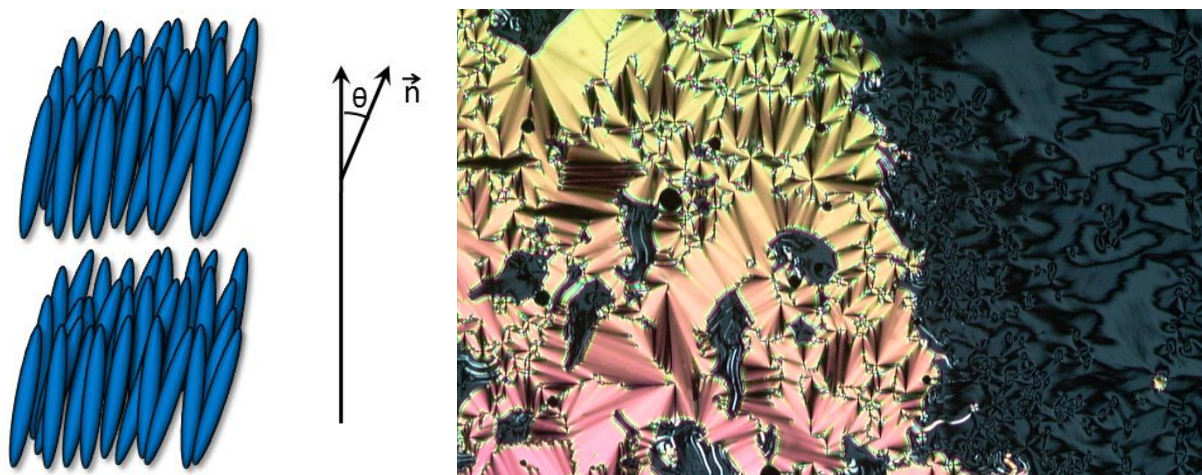
Le terme smectique tient son origine du mot grec *smegma* qui signifie « savon ». Les phases smectiques sont caractérisées par un ordre d'orientation ainsi qu'un ordre de position. Les molécules au sein de ces phases forment des couches. On peut remarquer des corrélations à courte ou à longue portée entre les différentes couches selon les types de phase smectique. Il existe plusieurs phases smectiques (smectique A, B, C, etc...), mais dans le cadre de cette étude, seules les phases smectiques A et C nous intéresseront.

La première phase à avoir été découverte est la phase smectique A (SmA). Dans cette phase, les molécules s'organisent en couches et le vecteur directeur est perpendiculaire aux couches. Il faut bien noter que l'organisation des centres de masse des molécules à l'intérieur de la couche est désordonnée comme au sein d'un liquide (Figure 1.3). Cette phase est donc la moins organisée comparée aux autres phases smectiques. En POM, la phase SmA est caractérisée par des textures montrant de coniques focales et des zones homéotropes.



**Figure 1.3** Représentation schématique de la phase smectique A et image au POM d'une texture de type conique focal pour la phase SmA.

Il existe une différence entre les phases smectiques A et C. Dans la phase smectique C (SmC), le vecteur directeur  $\vec{n}$  selon lequel les molécules sont alignées forme un angle avec la normale au plan des couches. En POM, cette phase est caractérisée par des textures de type conique focale brisée et des textures de type Schlieren (Figure 1.4).



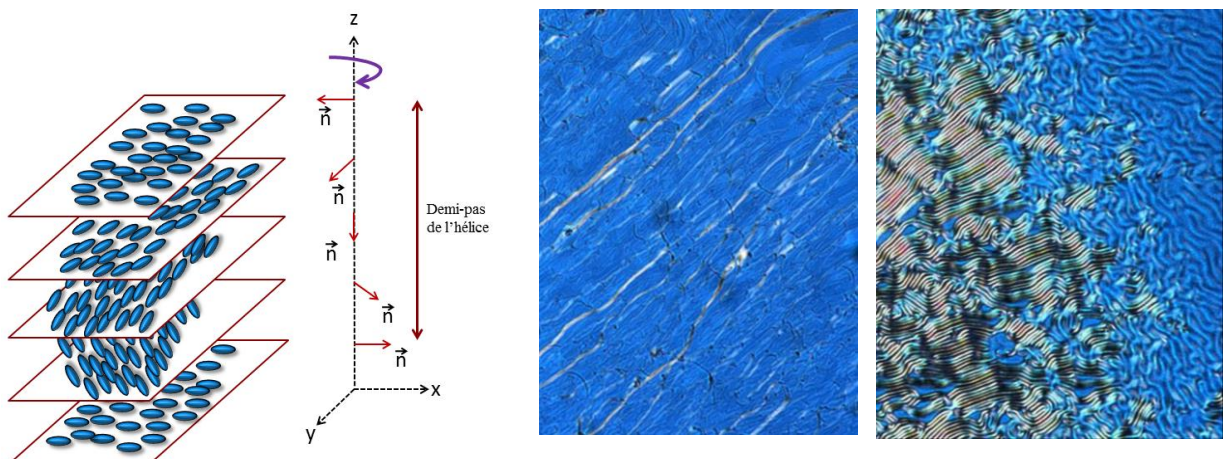
**Figure 1.4** Représentation schématique de la phase smectique C et image au POM pour la phase SmC.

### 1.1.4 Effet de la chiralité sur les mésophases

La présence de chiralité dans les molécules a une influence sur la symétrie des mésophases. En introduisant dans la structure moléculaire un centre asymétrique, on peut générer des mésophases chirales. Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment ; on obtient donc des phases cholestérique (notée  $N^*$ ) et smectique torsadée ( $SmC^*$ ).

#### 1.1.4.1 La phase cholestérique

La phase cholestérique (ou la phase nématique chirale) présente une structure hélicoïdale. Au sein de chaque plan, l'ordre est comme dans la phase nématique mais la direction du vecteur  $\vec{n}$  n'est pas constante dans l'espace. Les molécules des différents plans tournent autour d'un axe perpendiculaire que l'on appelle axe hélicoïdal. Le pas hélicoïdal est défini comme étant la distance correspondant à une rotation moléculaire de  $360^\circ$ . La structure se répète à chaque demi-pas à cause de l'équivalence entre les directions  $\vec{n}$  et  $-\vec{n}$ . En POM, deux types de texture caractérisent cette phase : texture plane de Grandjean et texture en « fingerprint » (Figure 1.5).

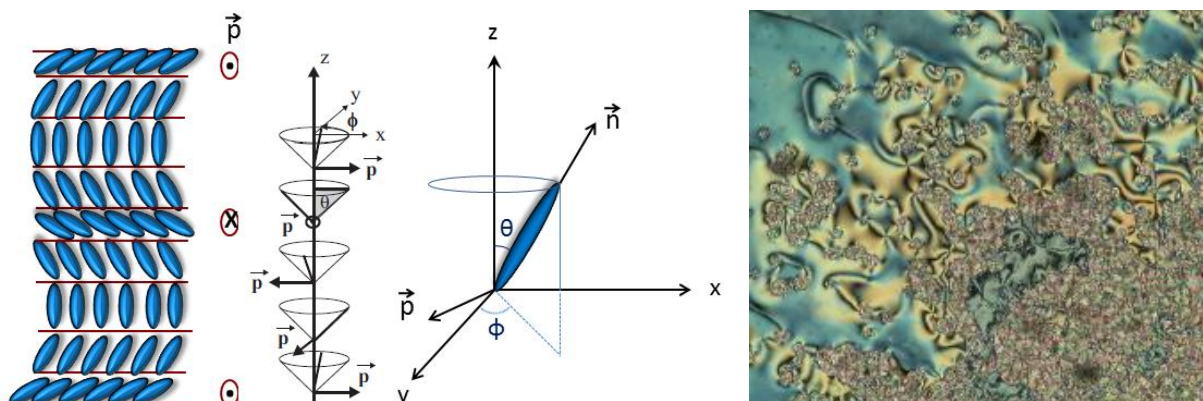


**Figure 1.5** Représentation schématique de la phase cholestérique et image au POM de texture Grandjean et de texture en « fingerprint ».

#### 1.1.4.2 La phase smectique C chirale

En présence d'un centre chiral dans une phase smectique C, les molécules acquièrent une rotation le long de la normale aux couches (rotation du vecteur directeur  $\vec{n}$ ). La phase obtenue qui présente une structure hélicoïdale est alors appelée  $SmC^*$ . (La chiralité des molécules dans la phase  $SmA$  ne conduit quant à elle à aucun changement). Dans la phase  $SmC^*$ , les molécules sont toujours organisées en couches. Le vecteur directeur  $\vec{n}$  des molécules est incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale aux couches smectiques. D'une couche à l'autre, ce vecteur tourne d'un angle  $\phi$  (angle azimutal) autour de la normale aux couches (axe  $z$ ) (Figure 1.6). Comme pour la phase  $N^*$ , le pas hélicoïdal de la phase  $SmC^*$  correspond à une rotation de  $360^\circ$  du vecteur directeur. Les textures caractéristiques de la phase  $SmC^*$  au POM

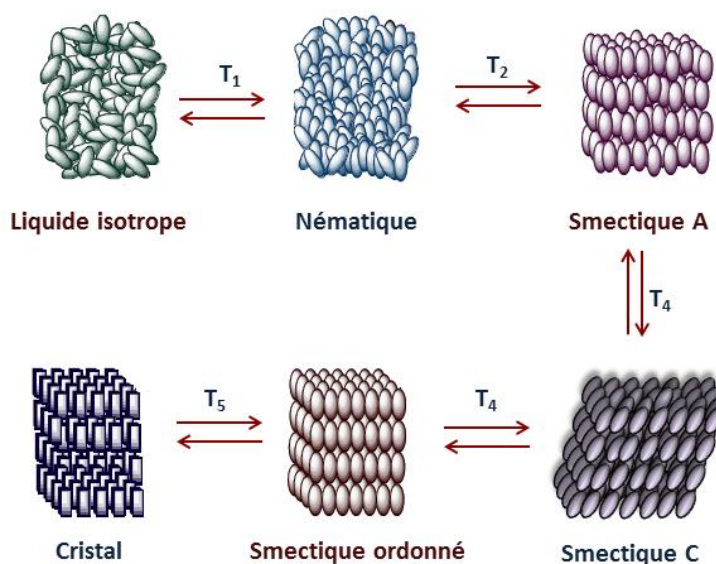
sont des textures de type conique focale brisée et des textures de type Schlieren ou « fingerprint ». De plus, cette mésophase présente des propriétés ferroélectriques<sup>8,9</sup>.



**Figure 1.6** Représentation schématique de la phase smectique C chirale, le vecteur polarisation est perpendiculaire au plan  $(\vec{n}, z)$  (à gauche) et image au POM de cette phase.

### 1.1.5 Polymorphisme liquide-cristallin

Le polymorphisme liquide-cristallin est l'ensemble des phases mésomorphes d'un composé que l'on peut obtenir en faisant varier la température. Pour un produit calamitique thermotrope, les mésophases sont rencontrées en ordre croissant d'organisation lorsque l'on diminue la température (Figure 1.7). Les phases liquides-cristallines obtenues en baissant la température à partir de l'état isotrope sont les suivantes : N, SmA, SmC et les smectiques organisés (SmB, SmF, SmG).



**Figure 1.7** Polymorphisme liquide-cristallin d'un cristal liquide calamitique thermotrope.

## 1.2 La métathèse croisée d'oléfines

### 1.2.1 Généralités sur la métathèse

Le terme « métathèse » désigne un échange d'atomes entre deux molécules (en grec « méta » signifie change et « tithemi » signifie place). Appliquée aux alcènes, la métathèse se définit comme une réaction qui consiste à réarranger les deux fragments alkylidènes selon la figure 1.8 :

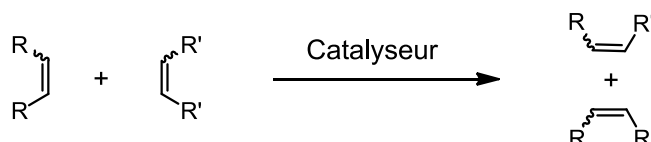


Figure 1.8 Représentation générale de la métathèse d'oléfines.

Cette réaction a été découverte en 1955 par Anderson et Merckling<sup>10</sup> qui ont observé la polymérisation du norbornène en présence de dérivés du titane (II) formés *in-situ*. Une douzaine d'années après les travaux d'Anderson et Merckling, Caderon<sup>11</sup> et al. ont proposé le terme « métathèse d'oléfines » pour indiquer ce type de réactions. En 1971, Chauvin et coll. ont proposé le mécanisme de cette réaction<sup>12</sup>. Mais jusqu'au milieu des années 1980, la réaction de métathèse n'a pas connu beaucoup d'applications en synthèse organique du fait de la nature des catalyseurs utilisés. Les catalyseurs les plus rencontrés sont  $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6/h\nu$  ou  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>14-15</sup>. Toutefois ces catalyseurs nécessitent des conditions dures et la présence d'acides de Lewis forts ; ces conditions sont souvent incompatibles avec un grand nombre de groupements fonctionnels.

A la fin des années 1980 et pendant les années 1990 les groupes de recherche de Schrock<sup>16-19</sup> et de Grubbs<sup>20-24</sup> et d'autres chimistes<sup>24-26</sup> ont élaboré et développé des complexes de métaux de transition qui ont permis à la métathèse de devenir un outil puissant en synthèse organique. Beaucoup de groupes de recherche ont mis en évidence les applications multiples de la métathèse dans des domaines divers tels que: 1) la synthèse totale de produits naturels<sup>27-31</sup>, 2) la fonctionnalisation de peptides et de protéines<sup>32-36</sup>, 3) la synthèse de polymères<sup>37-42</sup> et de matériaux liquides-cristallins<sup>43-49</sup> et autres domaines encore<sup>50-54</sup>. Parmi cette multitude d'applications, on dénombre en fait cinq types de réactions de métathèse (Figure 1.9).

- **La métathèse par fermeture de cycle « RCM » (Ring Closing Metathesis)** permet la synthèse de cycles de tailles variées.
- **La métathèse croisée « CM » (Cross Metathesis)** conduit à l'échange des groupements alkylidènes portés par les alcènes identiques ou distincts pour donner deux nouvelles molécules.
- **La métathèse par ouverture de cycle « ROM » (Ring Opening Metathesis)** permet d'ouvrir des cycles insaturés.

- **La métathèse de polymérisation par ouverture de cycle (ROMP) « (Ring Opening Metathesis Polymerization) »** permet de former des polymères insaturés à partir de monomères cycliques insaturés.
- **La métathèse des diènes acycliques « ADMet » (Acyclic Diene Metathesis)** conduit à des polymères insaturés.

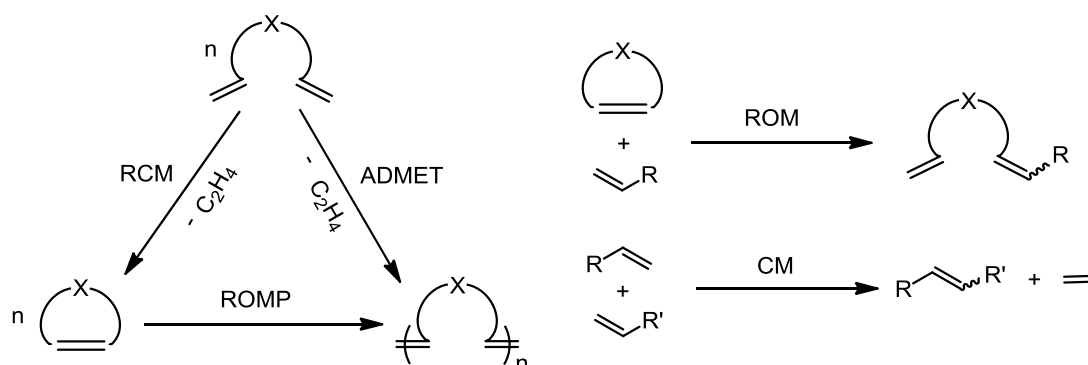


Figure 1.9 Différents types de métathèse.

La métathèse des oléfines est extrêmement utile. Le nombre de publications et de brevets concernant l'utilisation de la réaction de métathèse est en très forte croissance. En 2005, trois chercheurs se sont partagés le Prix Nobel de Chimie : Yves Chauvin<sup>55</sup> (France) pour la compréhension du mécanisme de métathèse, Richard Schrock<sup>56</sup> (Etats-Unis) et Robert Grubbs<sup>57</sup> (Etats-Unis) pour leurs contributions au développement de catalyseurs qui ont permis d'élargir le cadre d'utilisation de la métathèse.

### 1.2.2 Les catalyseurs de la métathèse d'oléfines

Il existe plusieurs catalyseurs pour la métathèse des oléfines. Leurs structures sont à base de tungstène **1**<sup>58</sup>, **2**<sup>59</sup>, de molybdène **3**<sup>16</sup> (Figure 1.10) ou de ruthénium (Figure 1.12). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux catalyseurs à base de ruthénium car ils montrent une activité même en présence de plusieurs groupements fonctionnels (alcool, aldéhyde, ester)<sup>60</sup> (Figure 1.11).

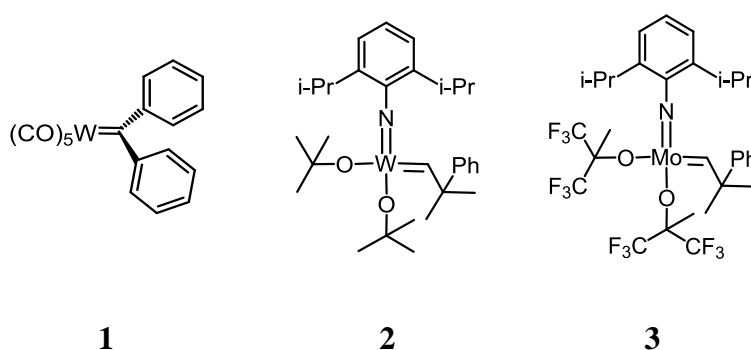


Figure 1.10 Structures de catalyseurs de métathèse à base de tungstène et de molybdène.

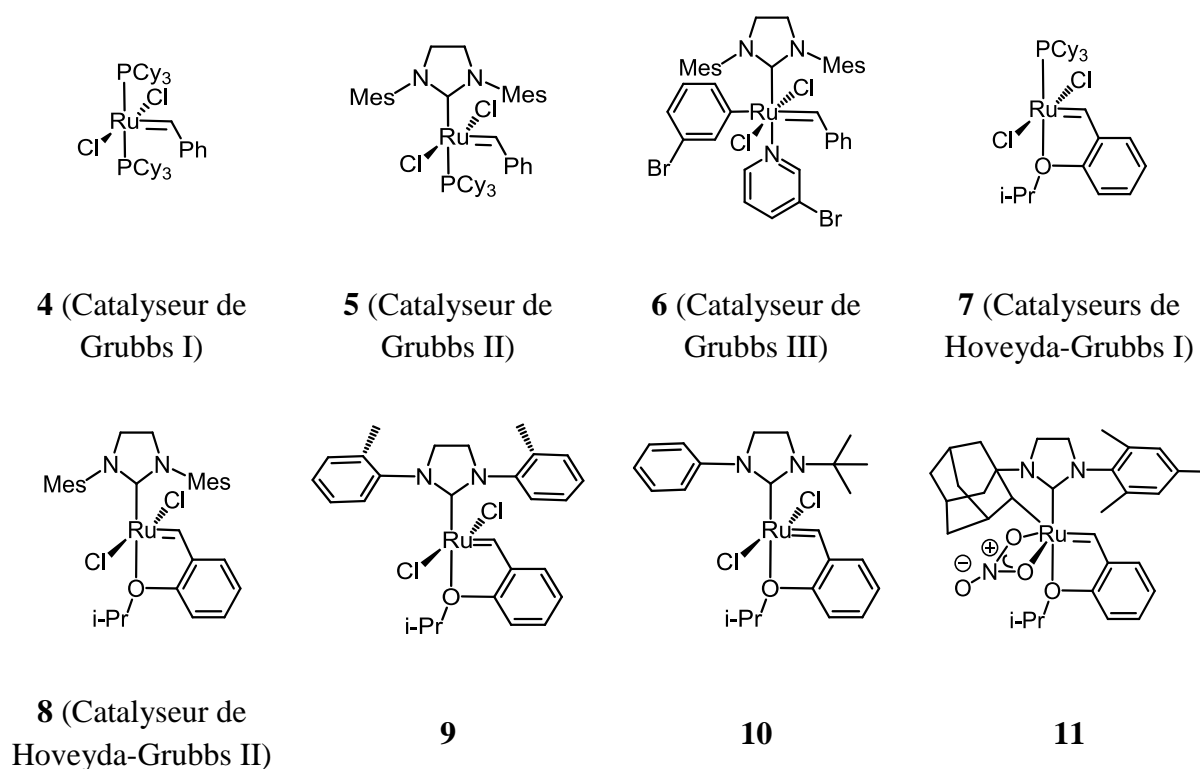
Le premier catalyseur commercial à base de ruthénium a été le catalyseur de Grubbs de première génération<sup>21, 61</sup> (**4** à la figure 1.14). Ce catalyseur possède deux groupements tricyclohexylphosphine qui se détachent du catalyseur pour libérer un site de coordination pouvant recevoir une oléfine lors du cycle catalytique. Il est moins réactif que le catalyseur de Schrock **3** (Figure 1.12) mais il est bien plus stable à l'air et tolère une grande variété de groupements fonctionnels. Il est donc couramment utilisé en synthèse organique<sup>62</sup>.

	<b>Titane (IV)</b>	<b>Tungstène (VI)</b>	<b>Molybdène (VI)</b>	<b>Ruthénium (II)</b>
Augmentation de la réactivité ↑	Acides	Acides	Acides	<b>Alcènes</b>
	Alcools, eau	Alcools, eau	Alcools, eau	Acides
	Aldéhydes	Aldéhydes	Aldéhydes	Alcools, eau
	Cétones	Cétones	<b>Alcènes</b>	Aldéhydes
	Esters, amides	<b>Alcènes</b>	Cétones	Cétones
	<b>Alcènes</b>	Esters, amides	Esters, amides	Esters, amides

→ Augmentation de la réactivité préférentielle des complexes carbène-métal avec les alcènes par rapport à d'autres groupements fonctionnels

**Figure 1.11** Réactivité de divers catalyseurs de réactions de métathèse des oléfines en présence de différents groupements fonctionnels.

Pour augmenter la réactivité de ce type de catalyseur, Grubbs et al. ont changé un groupement tricyclohexylphosphine du catalyseur de Grubbs I par un ligand carbénique N-hétérocycle « NHC » (carbène d'Arduengo<sup>63</sup>). L'utilisation de ce ligand fortement électrodonneur permet de mieux stabiliser l'intermédiaire métalla-cyclobutane formé au cours de la réaction. Le catalyseur obtenu est donc plus actif, plus stable à l'air et à haute température. Il est appelé catalyseur de Grubbs de deuxième génération<sup>60, 64</sup> (**5** à la figure 1.12). Ce catalyseur permet d'effectuer des réactions de métathèse sur des oléfines électro-déficientes, notamment en position  $\alpha$  d'une fonction carbonyle ou carboxyle<sup>65</sup>.



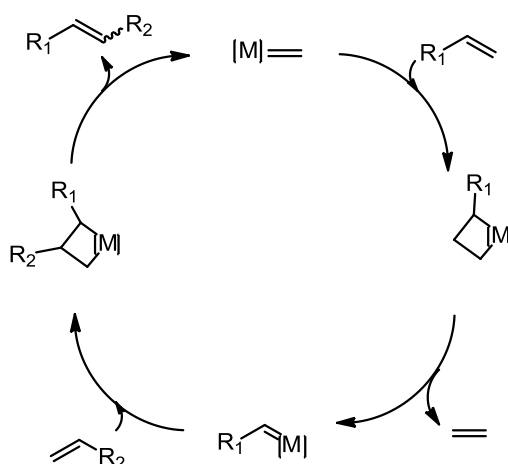
**Figure 1.12** Structure de catalyseurs de métathèse des oléfines à base de ruthénium.

La troisième génération **6**<sup>66, 67</sup> du catalyseur de Grubbs III prend appui sur des ligands à base de pyridine pour accélérer la première étape du cycle catalytique. Il faut bien noter que ce catalyseur est très efficace pour la ROMP. D'autre part, des catalyseurs de première génération<sup>24</sup> et de deuxième génération<sup>68</sup> (**7** et **8** à la figure 1.12) sont co-développés par Grubbs et Hoveyda. Le catalyseur **7** est présenté comme étant « résistant à l'air »; il est donc recyclable. La deuxième génération **8** présente une activité proche de **5**, mais sa réactivité initiale est meilleure à des températures plus basses. Ce catalyseur est efficace pour la métathèse des substrats électro-déficients. D'autres nouveaux catalyseurs de métathèse sont continuellement élaborés et étudiés<sup>69-72</sup>, par exemple, des nouveaux catalyseurs développés par Grubbs et al. sont plus stables à l'air et à haute température (**9** et **10** à la figure 1.12)<sup>67, 73</sup> d'autres sont Z-sélectifs lors de la synthèse d'oléfines (**11** à la figure 1.12)<sup>74</sup>.

D'un point de vue général, le choix du catalyseur dépend principalement de la réaction de métathèse envisagée et des oléfines à convertir. Pour la réaction de métathèse croisée, les catalyseurs de deuxième génération de Grubbs **5** et d'Hoveyda-Grubbs **8** sont les meilleurs catalyseurs commerciaux pour ce type de réaction.

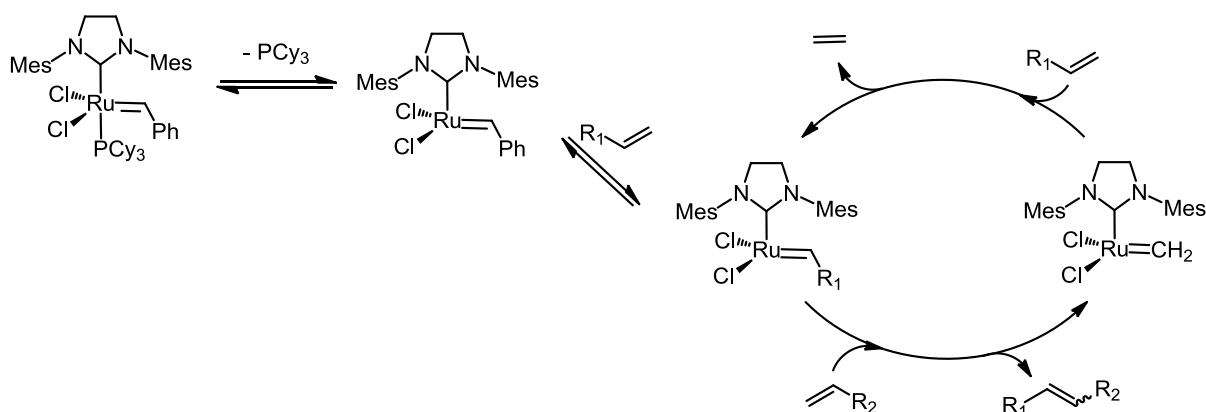
### 1.2.3 Mécanisme

La réaction de métathèse est très intéressante puisqu'elle permet la rupture d'une double liaison C=C très stable et la formation d'une telle liaison entre entités carbonées. Ce mécanisme est resté incompris pendant de nombreuses années. En 1971, Chauvin et al. ont expliqué qu'un acteur clé du processus catalytique de métathèse est un métallocarbène (métal-alkylidène). C'est un complexe du métal de transition lié à un atome de carbone qui ne porte que deux substituants. Le métal de transition est capable de lier et de stabiliser de façon transitoire des alkylidènes. C'est la formation de métallacyclobutane intermédiaire qui permet la cassure et la formation de liaisons carbone-carbone multiples (Figure 1.13).



**Figure 1.13** Mécanisme générale de la réaction de métathèse

Ce mécanisme est confirmé par des études de Grubbs et Schrock<sup>75-78</sup>. La cinétique du mécanisme de métathèse d'oléfines en utilisant des catalyseurs de ruthénium a été largement étudiée<sup>24, 62, 66, 79-83</sup>, et les principales étapes décrites dans le mécanisme de Chauvin ont été confirmées. La figure 1.14 représente le mécanisme de métathèse croisée d'oléfines en utilisant des catalyseurs de Grubbs de deuxième génération<sup>66</sup>.



**Figure 1.14** Mécanisme de métathèse croisée d'oléfines<sup>66</sup>.

### 1.2.4 La métathèse croisée

Avec le développement des catalyseurs, la réaction de métathèse croisée a été largement utilisée mais son application reste limitée par la faible prédictibilité de sa sélectivité. Ce type de réaction a longtemps été étudié par Grubbs et al.. En 2003, ils ont publié un modèle général permettant de prédire correctement la sélectivité de la métathèse croisée en classant les oléfines par catégorie de réactivité<sup>84</sup>. Le tableau 1.1 représente le classement général de la réactivité des oléfines vis-à-vis de la métathèse croisée pour les catalyseurs de Grubbs de première et deuxième générations.

**Tableau 1.1** Classement général de la réactivité des oléfines vis-à-vis de la métathèse croisée pour le catalyseur de Grubbs de première **4** et de deuxième **5** générations.

Type	Pour le catalyseur 4	Pour le catalyseur 5
<b>I</b>	Les oléfines terminales, les allylsilanes, les halogénures allyliques et les alcools allyliques primaires.	Les oléfines terminales, les alcools allyliques primaires, les halogénures allyliques, les allylsilanes, les éthers allyliques et les amines allyliques N-protégées.
<b>II</b>	Les styrènes, les alcools allyliques secondaires, les dioxolanes vinyliques, les boronates vinyliques.	Les styrènes, les acrylates, les acrylamides, les acides acryliques, l'acroléine, les cétones vinyliques, les alcools allyliques secondaires et les époxydes vinyliques.
<b>III</b>	Les siloxanes vinyliques.	Les oléfines 1,1-disubstituées, les phosphonates vinyliques, la phénylvinylnsulfone et les alcools allyliques tertiaires (protégés).
<b>IV</b>	Les oléfines 1,1-disubstituées, les cétones vinyliques et les amines allyliques N-protégées.	Les dérivés nitrovinyliques et les alcools allyliques trisubstitués (protégés).

Selon ce classement, il existe quatre types d'oléfines :

- Les oléfines du type I homodimérisent rapidement et leur homodimère peut participer dans une autre réaction de métathèse croisée.
- Les oléfines du type II homodimérisent lentement et, à l'inverse des oléfines du type I, leur homodimère réagit très lentement dans une deuxième réaction de métathèse croisée.
- Les oléfines du type III ne sont pas capables de dimériser en présence d'un catalyseur de métathèse mais peuvent réaliser une réaction avec des oléfines du type I et II.
- Les oléfines du type IV sont incapables de faire une réaction de métathèse croisée.

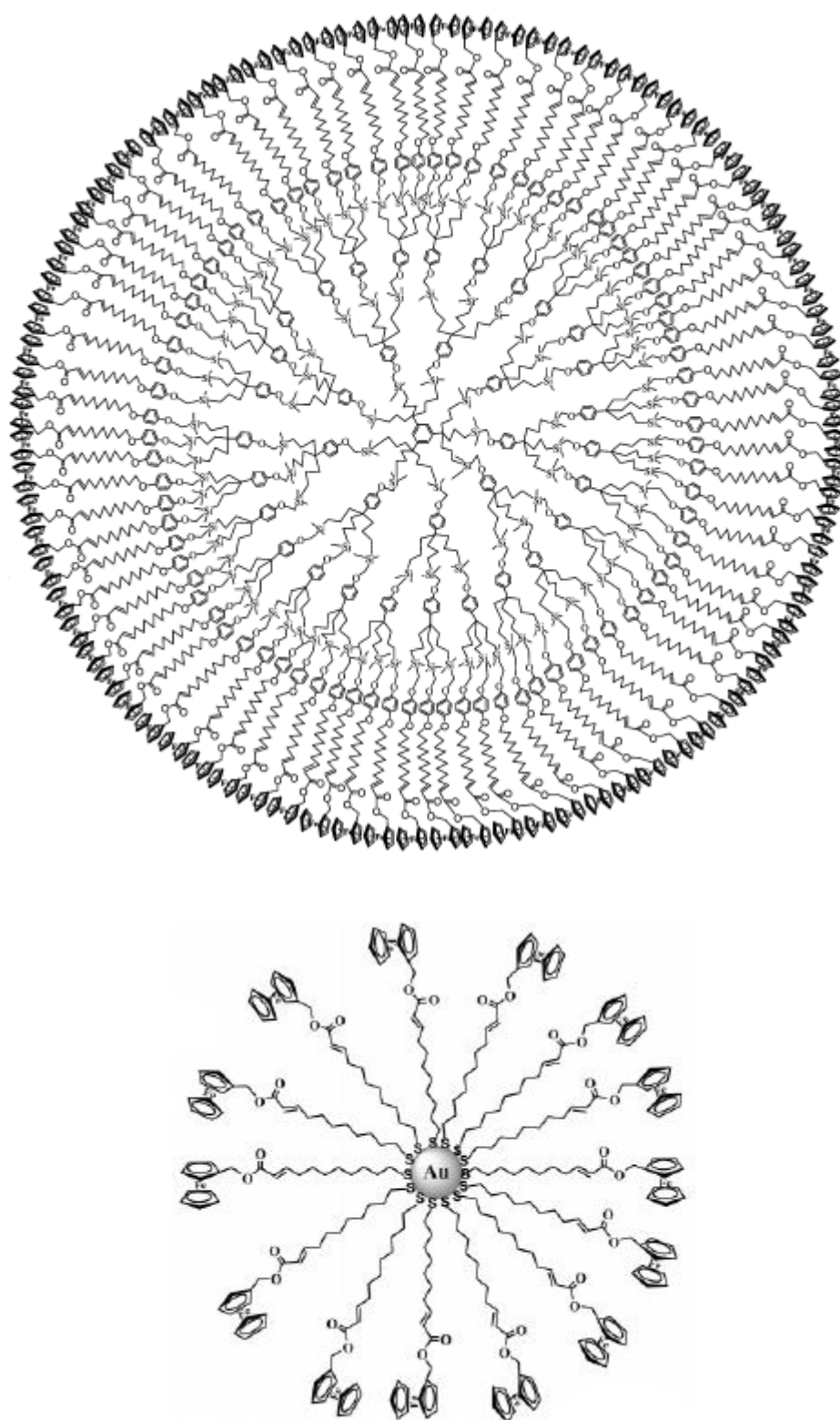
Grubbs a donné trois règles principales pour obtenir une métathèse sélective :

- La métathèse croisée de deux oléfines du type I aboutit à un mélange de produits statistiques.
- La métathèse croisée entre deux oléfines du même type (hors type I) n'est pas sélective.
- La métathèse croisée entre deux oléfines de types différents est sélective.

On peut bien voir que la réaction entre une oléfine hautement réactive (type I) avec une autre de réactivité inférieure (type II ou III) permet d'obtenir un produit sélectif. De plus, la réaction entre les oléfines du type I (oléfines terminales) et du type II ( $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé carbonyle oléfines comme les esters d'acrylate, les acrylamides, les acides acryliques et les vinyliques cétones), en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération, donne sélectivement un produit de configuration E. C'est pour cette raison que dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la réaction de métathèse croisée entre des oléfines terminales et des acrylates substitués en utilisant le catalyseur de Grubbs de deuxième génération.

### 1.2.5 Application de la métathèse croisée à la synthèse de matériaux

La métathèse croisée est un outil de synthèse efficace permettant la formation de nouvelles liaisons C=C entre deux oléfines différentes. Elle a donc beaucoup d'applications dans le domaine des matériaux. Plusieurs dendrimères<sup>85, 86</sup>, polymères<sup>87, 88</sup>, synthèse sur phase solide<sup>34, 89</sup>, la fonctionnalisation de nanoparticules d'or<sup>90</sup>, et sur des nanotubes de carbone<sup>91</sup> sont étudiés. Astruc et al. ont obtenu des résultats intéressants en utilisant la réaction de métathèse croisée avec des catalyseurs de Grubbs de deuxième génération pour synthétiser des dendrimères par synthèse divergente, des polymères, et pour fonctionnaliser des nanoparticules d'or<sup>92</sup> (Figure 1.15).



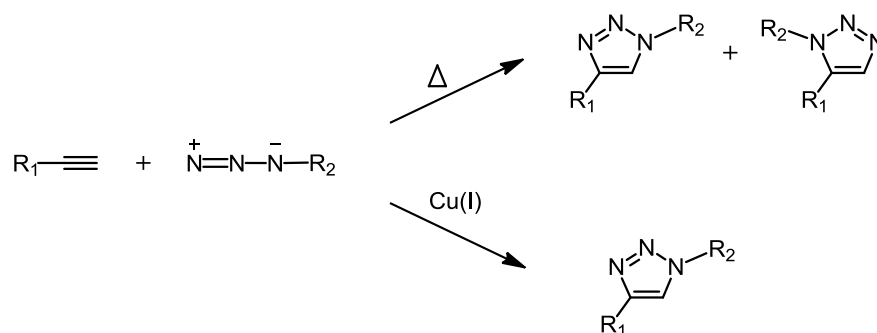
**Figure 1.15** Dendrimères synthétisés par Astruc et al.

## 1.3 La chimie click

### 1.3.1 Généralités

En 2001, Sharpless et al. ont introduit un nouveau concept, la « chimie click » qui englobe des réactions satisfaisant à plusieurs critères<sup>93</sup> : conditions expérimentales simples, réactifs facilement disponibles, purification simple, excellent rendement, pas de sous-produit de réaction ou des sous-produits facilement séparables, stéréospécificité mais pas forcément énantiosélective. Les réactions répondant à ces critères nécessitent une forte enthalpie de réaction, souvent supérieure à  $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dans le but de former rapidement un produit unique.

La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (ou réaction de Huisgen) entre un alcyne et un azoture, conduisant à la formation d'un 1,2,3-triazole, a été l'exemple le plus intéressant des réactions de chimie click. Cette réaction a été découverte au début du vingtième siècle et a été étudiée largement dans les années 1960 par Huisgen et al.<sup>94</sup>. Toutefois, les conditions de réaction étaient relativement strictes (un temps de réaction long et une température élevée) et les deux régioisomères obtenus sont difficiles à séparer par des méthodes de purification (Figure 1.16). En 2002, les groupes de recherche de Sharpless<sup>95</sup> et de Meldal<sup>96</sup> ont publié indépendamment que la réaction de Huisgen pouvait être catalysée par le Cu(I).



**Figure 1.16** Cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un azoture par processus thermique (a) et la version catalysé par du Cuivre(I) (b).

La nouveauté de cette découverte est la transformation du processus purement thermique de Huisgen par un autre processus catalysé par le Cu(I). L'utilisation du Cu(I) donne une régiosélectivité, conduisant à un seul type de produit : le 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué (Figure 1.16). De plus, ce catalyseur permet d'utiliser des conditions de réaction simples : température basse, insensible à l'oxygène et avec de l'eau, utilisation de solvants usuels. D'autre part, la synthèse des alcynes et des azotures est facilement accessible à partir de diverses fonctionnalités. Pour ces raisons, la réaction de Huisgen catalysée par le Cu(I) est devenue la réaction click la plus rencontrée dans la synthèse organique.

### 1.3.2 Les catalyseurs

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir des catalyseurs de Cu(I) dans le mélange réactionnel<sup>97, 98</sup>. On peut répertorier trois méthodes principales : réduction *in situ* de sels de Cu(II), oxydation du cuivre métallique et utilisation directe de sels de Cu(I).

#### 1.3.2.1 Réduction *in situ* de sels de Cu(II)

C'est une méthode classique et efficace pour former des ions Cu(I) *in situ* à partir du sel de Cu(II) et d'un excès de réducteur. Le sel de Cu(II) utilisé est généralement le  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et les agents réducteurs les plus rencontrés sont l'ascorbate de sodium et l'acide ascorbique<sup>97, 99</sup>. La réduction *in situ* de sel de Cu(II) n'a pas besoin de conditions particulières, malgré l'instabilité du Cu(I) en présence d'oxygène<sup>98, 100</sup>. De plus, cette réaction est normalement réalisée dans un mélange d'eau avec un solvant organique<sup>101, 102</sup>, comme eau-alcool ou eau-THF.

#### 1.3.2.2 Oxydation du cuivre métallique

L'oxydation du cuivre métallique est une autre méthode pour générer le catalyseur entrant dans la synthèse des 1,2,3-triazole-1,4-substitués. Dans ce cas, deux méthodes peuvent être mises en place : soit l'utilisation catalytique de cuivre métallique sous forme de copeaux et un excès de sulfate de cuivre<sup>99, 103, 104</sup>, ou alors, l'utilisation de nanoparticules de cuivre métallique avec une quantité catalytique de sel d'ammonium<sup>98, 105, 106</sup>. Cette méthode s'avère très efficace pour le couplage de composés ne tolérant pas l'utilisation de bases. Toutefois, le temps de réaction est plus long et le coût est plus élevé. Elle n'est donc utilisée que pour des réactions menées dans des milieux sensibles tels que les systèmes biologiques.

#### 1.3.2.3 Utilisation directe de sels de Cu(I)

Généralement, le Cu(I) est utilisé sous la forme de CuI, CuBr,  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ . Cette méthode nécessite la présence d'une base azotée telle que la triéthylamine, la *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) ou la (pentaméthyl)diéthylènetriamine (PMDETA) dans le but de faciliter la formation du complexe Cu-acétylide et de limiter la formation de sous-produits. De plus, un excès de base permet d'augmenter le rendement de la réaction, en limitant la dégradation des ions Cu(I) par oxydation<sup>98</sup>.

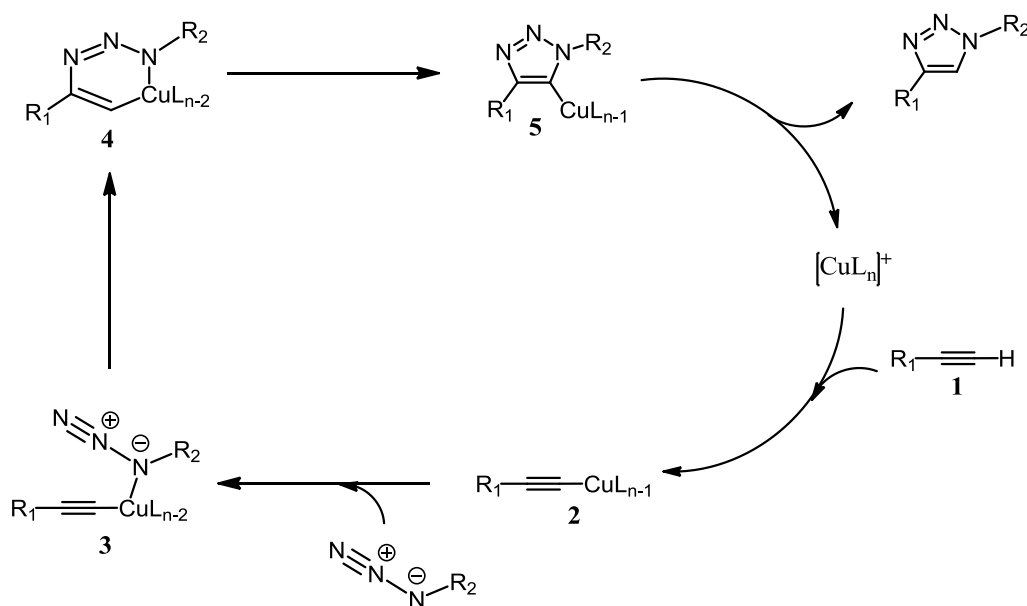
Le tableau 1.2 présente les principaux systèmes de catalyseur-solvant cités.

**Tableau 1.2** Récapitulatif des principaux systèmes catalytiques pour la réaction de chimie click.

Degré d'oxydation initial	Catalyseurs (0,25-2mol%)	Agent réducteur ou oxydant	Bases additionnelles	Solvants
Cu(II)	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Ascorbate de sodium	Aucun	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> -BuOH H <sub>2</sub> O/EtOH H <sub>2</sub> O/THF
Cu(0)	Cuivre métal Poudres/ nanoparticules	CuSO <sub>4</sub> Sel d'ammonium	Aucun	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> -BuOH
Cu(I)	CuI CuBr Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	Aucun	Et <sub>3</sub> N PMDETA DIPEA 2,6-lutidine	THF DMF CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Toluène

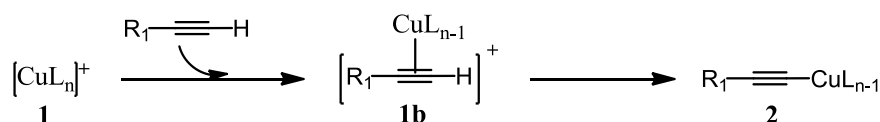
### 1.3.3 Mécanisme

Le mécanisme de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un azoture a été proposé par Sharpless et al. en 2002<sup>95</sup> (Figure 1.17). Le cycle catalytique commence par la formation d'un complexe Cu-acétylide **2** (Figure 1.18). Cette étape nécessite des ligands labiles autour de l'atome de cuivre afin de permettre une compétition avec la fixation de l'azoture. Ensuite, la fonction azoture se substitue à un ligand du complexe  $\pi$  **2** pour former l'intermédiaire **3** qui se cyclise en formant un métallacycle à 6 chaînons **4** avec le cuivre. Puis, la contraction de l'intermédiaire **4** conduit au dérivé cuivre-triazole **5**. Enfin, la scission de la liaison Cu-C permet d'isoler le composé triazolé 1,4-disubstitué **6** et de régénérer le catalyseur.



**Figure 1.17** Mécanisme catalytique proposé par Sharpless et al.<sup>95</sup>.

Ce mécanisme est encore étudié et complété par d'autres scientifiques<sup>99, 107-109</sup>. L'utilisation de méthodes informatiques de DFT<sup>99, 108</sup> (« discrete Fourier Transform ») a permis de confirmer l'hypothèse de la formation du Cu-acétylide **2**. D'autre part, un complexe Cu(I)-triazolide, un autre intermédiaire de la réaction du Huisgen, a été isolé par Straub<sup>109</sup> et al. en 2007 permettant ainsi de confirmer le mécanisme proposé par Sharpless.

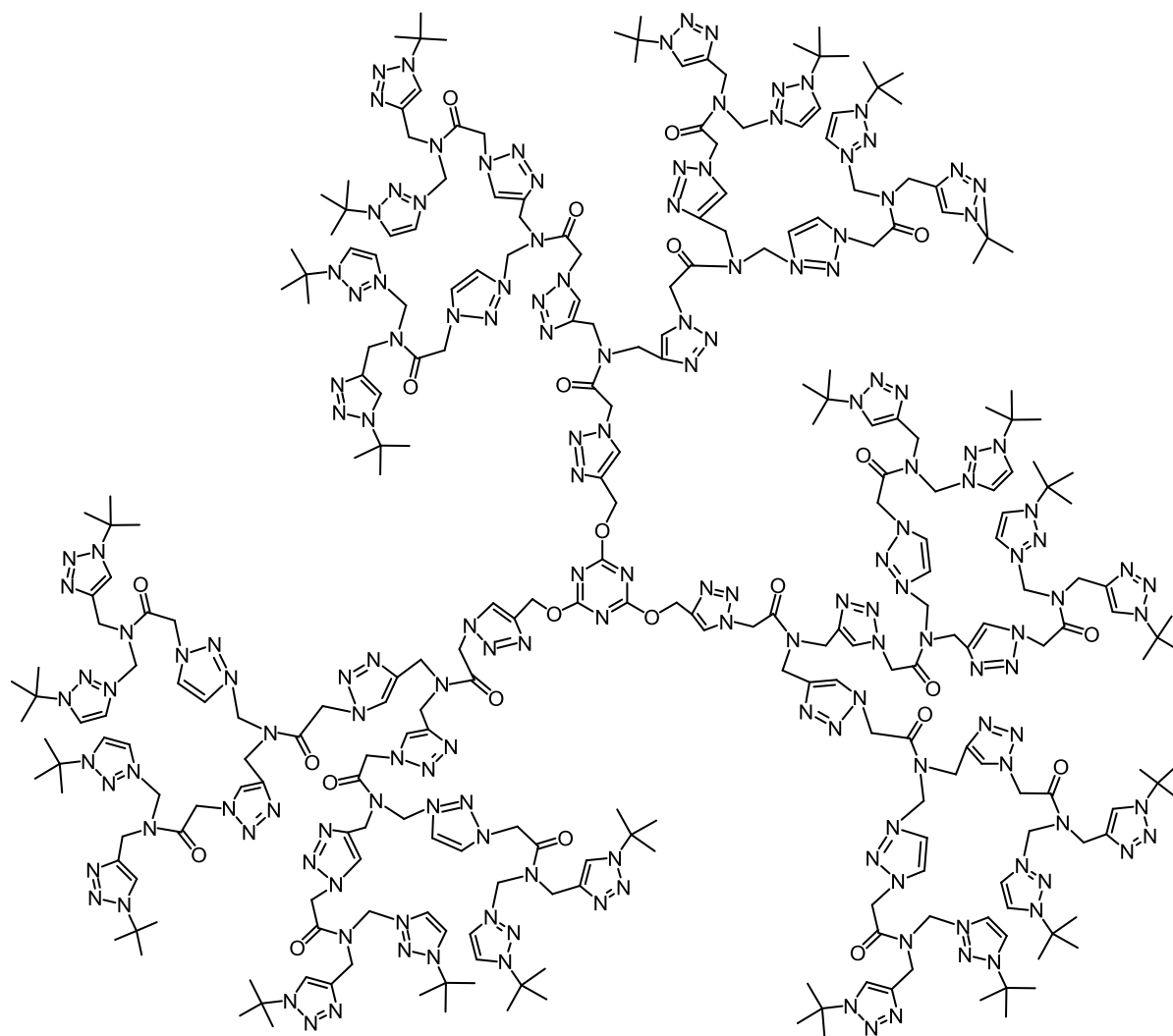


**Figure 1.18** La formation d'un complexe Cu-acétylide **2**.

### 1.3.4 Application au domaine de la chimie macromoléculaire

Avec les multiples avantages qu'elle présente, la réaction de chimie click a rapidement attiré l'attention des scientifiques. Elle est un outil très efficace dans le domaine de la pharmacie<sup>110, 111</sup> et de la médecine<sup>112, 113</sup> pour la préparation de bibliothèques de molécules d'oligonucléotides<sup>114</sup>, pour la fonctionnalisation des protéines<sup>115-118</sup> et pour la synthèse sur phase solide<sup>119-121</sup>. Elle est également utilisée dans le domaine de la chimie des matériaux<sup>122-125</sup> pour la synthèse de polymères<sup>126-131</sup>, de rotaxanes<sup>132-135</sup>, ainsi que pour la fonctionnalisation de nanostructures comme des nanotubes de carbone<sup>136</sup> et de nanoparticules réticulées<sup>91, 137, 138</sup>.

La réaction de chimie click présente une tolérance vis-à-vis d'une grande variété de groupes fonctionnels encombrés. Elle est également devenue un outil très efficace pour synthétiser des dendrimères. En 2004-2005, les premiers articles concernant de telles synthèses ont été publiés<sup>139, 140</sup>. La figure 1.19 représente la structure du premier dendrimère synthétisé par Wu et al.



**Figure 1.19** Premier dendrimère obtenu par la réaction de chimie click<sup>139</sup>.

Dès lors, plusieurs dendrimères ont été synthétisés par chimie click<sup>97, 98, 139, 141-143</sup>, par exemple, des dendrimères sur des nanoparticules d'or<sup>144, 145</sup>, des dendrimères liquides-cristallins sur nanoparticule d'or<sup>146</sup> et des dendrimères pharmaceutiques<sup>147</sup>. En conclusion, la réaction de chimie click possède un grand succès dans le domaine macromoléculaire permettant de synthétiser de nouveaux matériaux.

## **2 But du travail**



Le but de ce travail est la synthèse de composés liquides-cristallins par des réactions de métathèse croisée et de chimie click et l'étude de leurs propriétés thermiques et mésomorphes. Les dendrons cyanobiphényles, poly(aryl esters) nématiques chiraux et poly(aliphatique esters) smectiques chiraux ont été choisis pour obtenir des composés formant des mésophases chirales. Ce travail est divisé en quatre parties :

Dans la première partie, nous allons synthétiser des nouveaux composés liquides-cristallins par métathèse croisée (Figure 2.1). Le couplage entre des mésogènes ou un noyau du ferrocène et des unités mésomorphes nous donne les composés souhaités. Notre objectif sera d'évaluer le potentiel de la réaction de métathèse croisée pour développer de nouveaux matériaux mésomorphes.



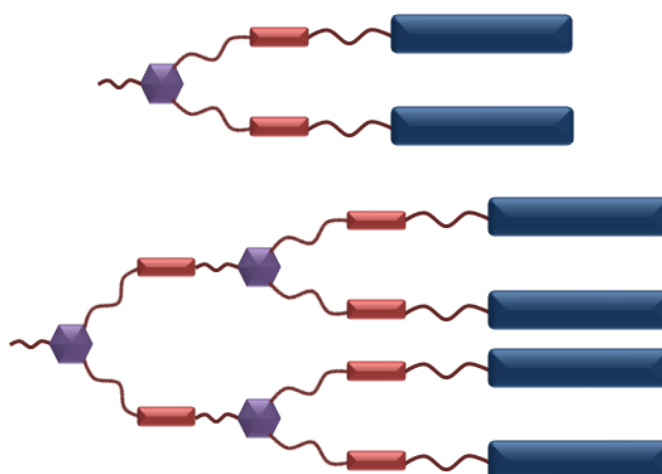
**Figure 2.1** Représentation schématique des composés synthétisés par métathèse croisée.

Dans la deuxième partie, nous verrons la synthèse de composés Janus liquides-cristallins par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée (Figure 2.2). Ce travail nous permettra d'étudier l'influence de la fonction oléfine et du noyau triazole sur les propriétés mésomorphes de ce type de dendrimères.



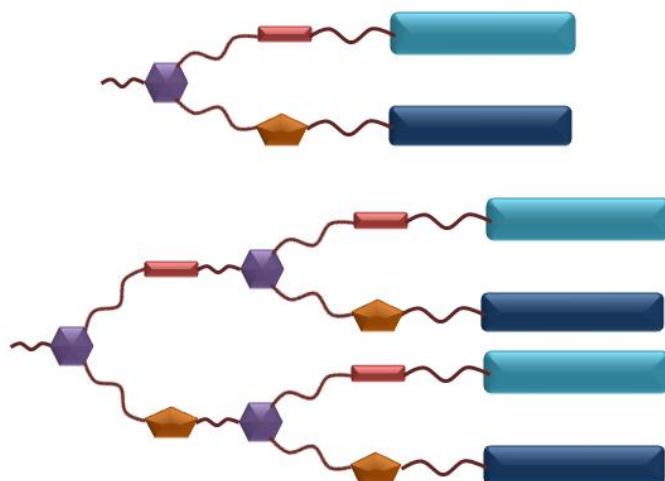
**Figure 2.2** Représentation schématique des dendrimères Janus obtenus par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée.

Dans la troisième partie, nous avons voulu synthétiser des dendrons par métathèse croisée (Figure 2.3). Par ce travail, nous étudierons l'efficacité de la métathèse croisée sur la formation et la croissance des dendrons liquides-cristallins.



**Figure 2.3** Représentation schématique des dendrons synthétisés par métathèse croisée.

Dans la quatrième partie, nous allons nous intéresser à des dendrons Janus élaborés par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée (Figure 2.4). Ce type de dendrons est très intéressant puisqu'il nous permettrait de synthétiser de nouveaux matériaux (dendrimères, nanoparticules d'or ou nanotubes de carbone fonctionnalisés par des dendrons Janus) contenant trois ou quatre unités mésomorphes différentes.



**Figure 2.4** Représentation schématique des dendrons obtenus par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée.

Enfin, un dernier chapitre sera consacré à la synthèse d'un nouveau dendrimère mésomorphe fluorescent. Ce travail sera réalisé en collaboration avec le groupe de Raymond Ziessel à Strasbourg.

### **3 Synthèses et caractérisations de dendrimères liquides-cristallins par métathèse croisée**



### 3.1 Introduction

Comme nous avons vu dans l'introduction, la réaction de métathèse, qui est un outil polyvalent pour élaborer de nouveaux matériaux moléculaires, est devenue l'une des réactions les plus importantes en chimie organique. Cette réaction est aussi une méthode très utile pour la synthèse de macromolécules mésomorphes. Des polymères liquides-cristallins à chaînes principales ou à chaînes latérales ont été synthétisés par différents types de métathèse<sup>38, 148, 149</sup>.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse de nouveaux matériaux liquides-cristallins par la réaction de métathèse croisée. Des oléfines du type I et du type II contenant des unités mésomorphes ou un noyau ferrocène sont synthétisées. Les unités mésomorphes utilisées sont un mésogène chiral, un mésogène cyanobiphényle ou un dendron cyanobiphényle de deuxième génération. Les composés obtenus par métathèse croisée entre des oléfines du type I et du type II sont présentés dans la figure 3.1.

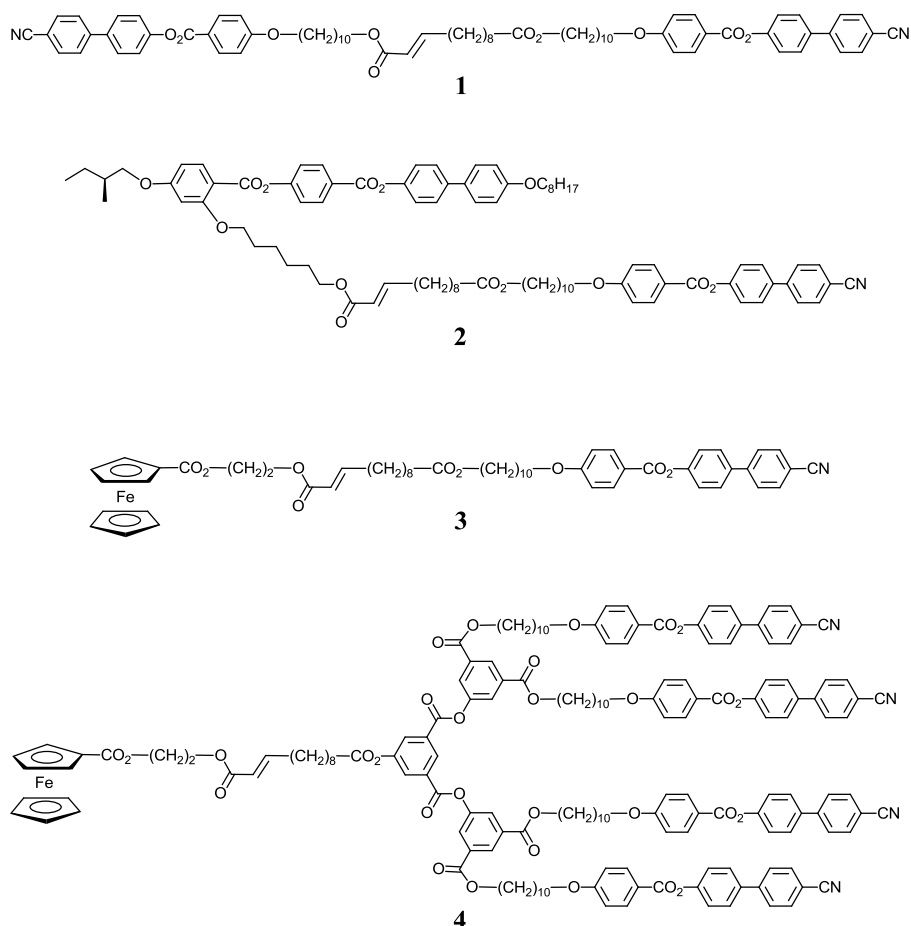


Figure 3.1 Structures des composés 1 à 4.

## 3.2 Synthèses et caractérisations

Les dendrons cyanobiphényles<sup>150</sup> et le mésogène chiral<sup>151</sup> ont été synthétisés comme matériaux de base. La synthèse des dendrons est résumée dans l'annexe II. Dans ce chapitre, seule la synthèse des produits à partir de ces dendrons est décrite.

### 3.2.1 Oléfines du type I

Une estérification entre l'acide 10-undécénoïque et la fonction alcool du mésogène cyanobiphényle conduit au composé **6**. La réaction a lieu en présence d'EDC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (Schéma 3.1). Le dichlorométhane sec est utilisé dans toutes les réactions d'estérification. Selon la même procédure, le composé **8** est obtenu (Schéma 3.2).

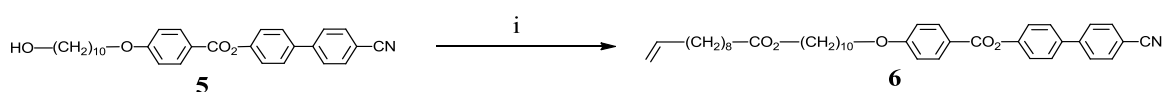


Schéma 3.1 i) Acide 10-undécénoïque, EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., 1 nuit, 86%.

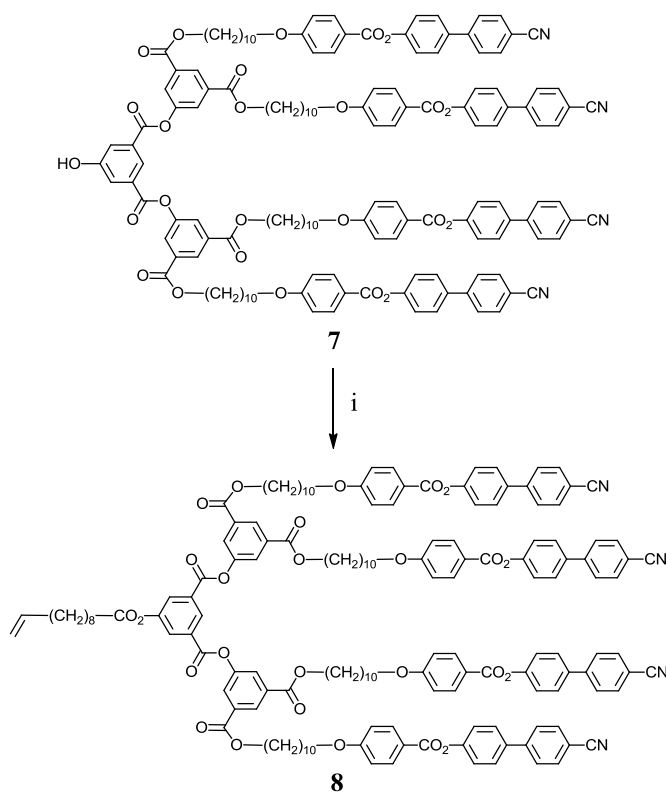


Schéma 3.2 i) Acide 10-undécénoïque, EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., 1 nuit, 77%.

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'oléfine du type I **6** est représenté dans la figure 3.2. On remarque que les protons de la partie du mésogène (numéros 3 à 24) sont caractérisés comme ceux du mésogène précurseur. La structure de l'oléfine du type I est confirmée par les nouveaux signaux de la chaîne oléfinique (numéros 26 à 35). Le proton oléfinique 34 présente une résonance sous la forme de ddt à 5,82 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,1 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10,3 Hz et <sup>3</sup>J = 6,6 Hz). Les signaux apparaissent sous la forme de ddt à 4,99 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,1 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 2,2 Hz et

$^4J = 1,6$  Hz) et à 4,91 ppm ( $^3J_{\text{cis}} = 10,2$  Hz ;  $^2J_{\text{gem}} = 2,4$  Hz et  $^4J = 1,2$  Hz) correspondant aux deux protons terminaux de la chaîne 35 *cis* et 35 *trans*, respectivement. Le proton en position 26 résonne sous la forme d'un triplet à 4,06 ppm. Enfin, le signal du proton 33 apparaît sous la forme d'un quadruplet à 2,03 ppm.

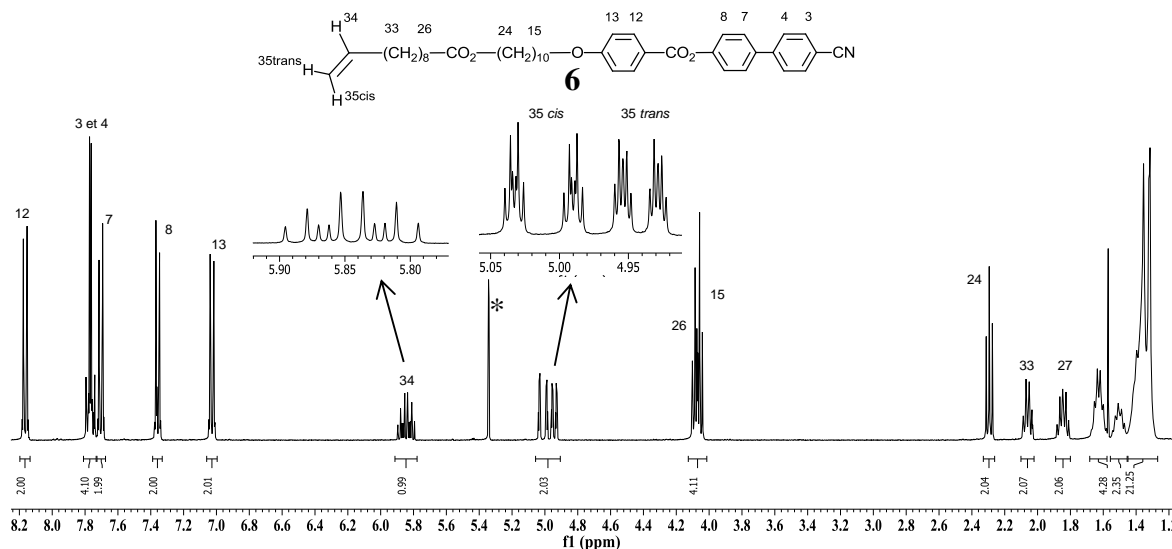


Figure 3.2 Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **6**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

### 3.2.2 Oléfines du type II

Les oléfines du type II **9** et **11** sont obtenues par la réaction entre le chlorure d'acryloyle et les fonctions alcools du mésogène cyanobiphényle ou du mésogène chiral en présence de triéthylamine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (Schéma 3.3). Ce type de composés peut être synthétisé par la réaction entre des alcools et l'acide acrylique. Mais l'utilisation du chlorure d'acryloyle permet d'augmenter le rendement des synthèses.

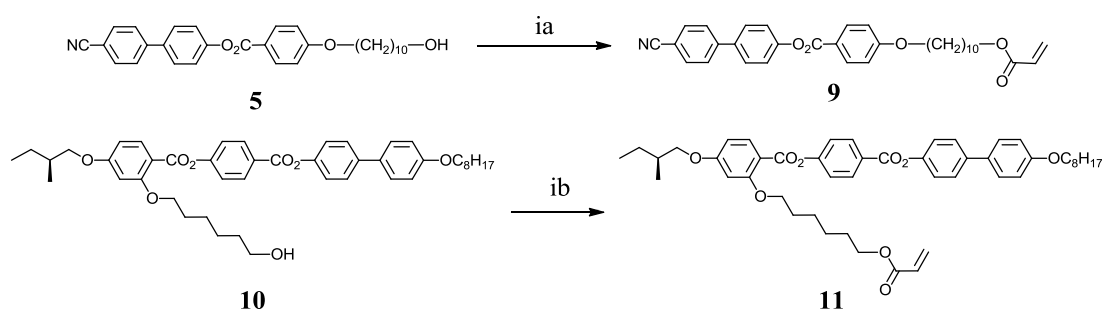


Schéma 3.3 i) Chlorure d'acryloyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $-5^\circ\text{C}$ , 30 minutes. A) 85% et b) 90%.

Le composé **12** dans la figure 3.2 a été synthétisé par Kopp<sup>152</sup>.

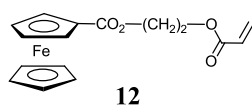
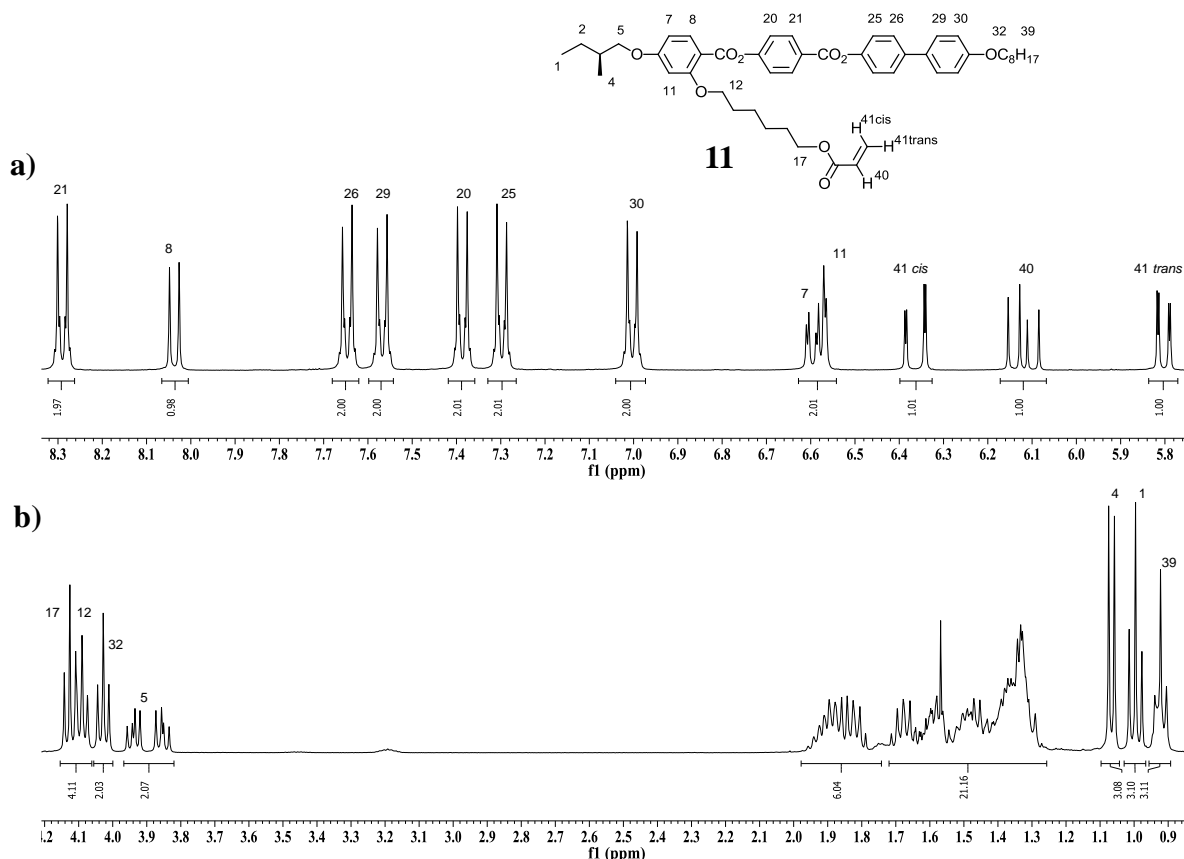


Figure 3.3 Oléfine du type II **12** synthétisée par Kopp.

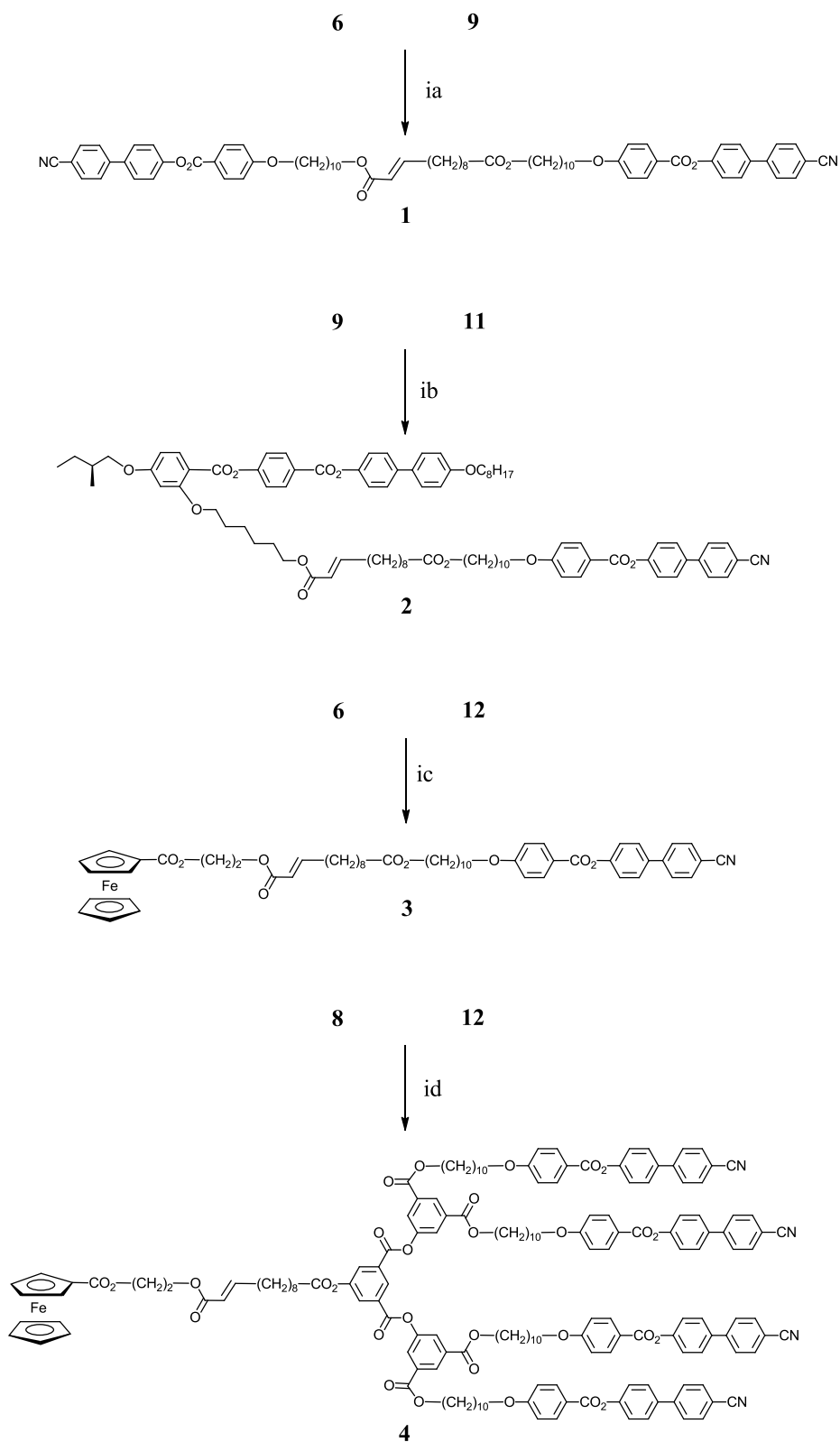
Le spectre RMN- $^1\text{H}$  de **11** est représentatif de ce que l'on observe dans ce type d'oléfines et est analysé dans la figure 3.4. On remarque aussi que les protons de la partie du mésogène sont caractérisés comme ceux du mésogène précurseur. La structure de l'oléfine du type II est confirmée par les nouveaux signaux de la double liaison oléfinique. Le proton oléfinique 40 présente une résonance sous la forme de dd à 6,12 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,3$  Hz et  $^3J_{\text{cis}} = 10,4$  Hz). Les signaux apparaissent sous la forme de dd à 6,37 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,3$  Hz et  $^2J_{\text{gem}} = 1,6$  Hz) et à 5,81 ppm ( $^3J_{\text{cis}} = 10,4$  Hz et  $^2J_{\text{gem}} = 1,6$  Hz) correspondant aux protons oléfiniques 41 *cis* et 41 *trans*, respectivement. De plus, le proton en positions 12 résonne sous la forme d'un triplet à 4,06 ppm. Le proton 17 apparaît sous la forme d'un triplet à 4,14 ppm.



**Figure 3.4** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **11**: a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 8,4 à 5,7 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,2 à 0,8 ppm).

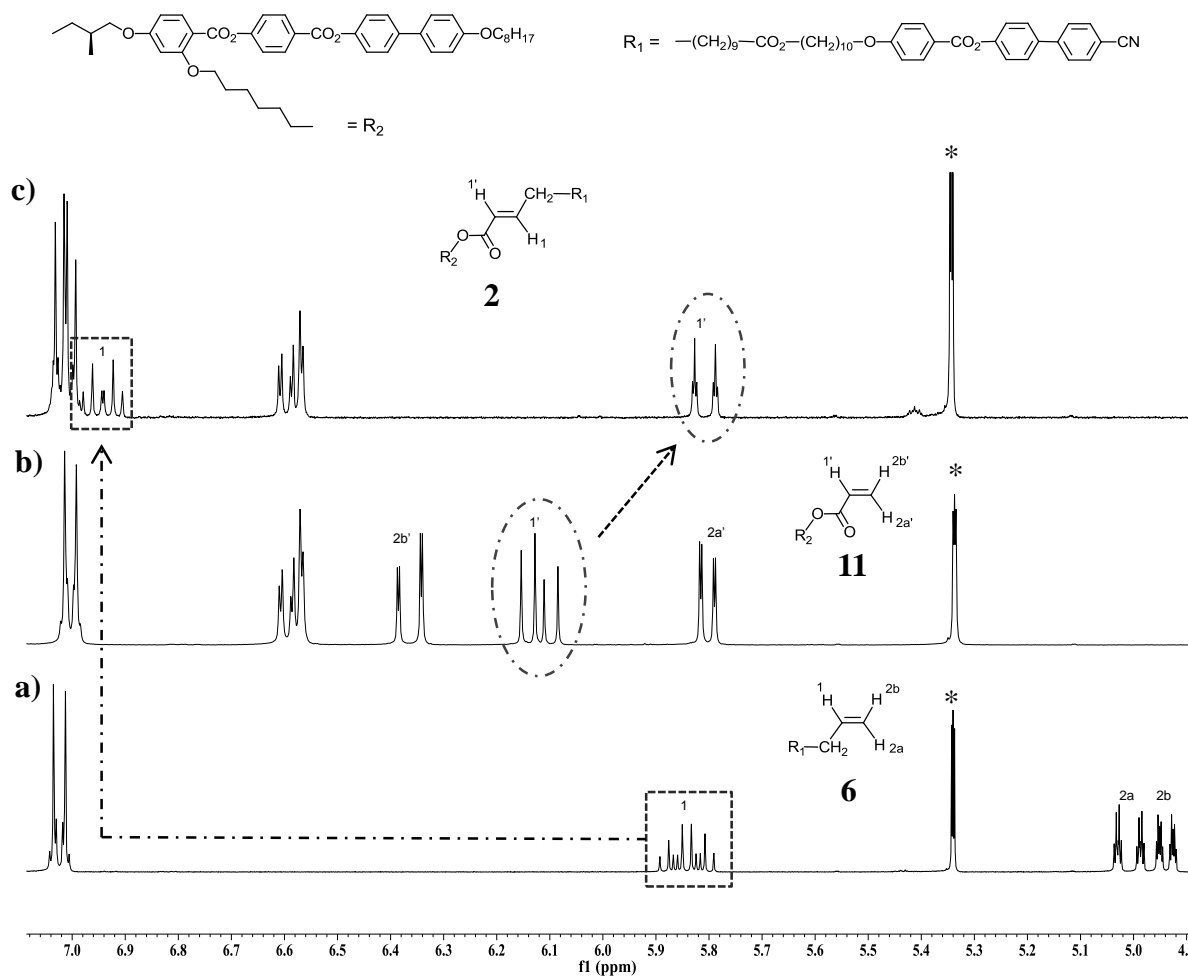
### 3.2.3 Fonctionnalisation par métathèse croisée

Quatre composés liquides-cristallins **1-4** ont été synthétisés par la réaction de métathèse croisée entre des oléfines du type I (**6** et **8**) et des oléfines du type II (**9**, **11** et **12**) (Schéma 3.4). Les réactions ont lieu dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, à reflux, pendant 16h, avec 0,05 équivalent de catalyseur de Grubbs de deuxième génération. La purification par chromatographie sur colonne a donné les composés purs **1-4** avec des rendements raisonnables (46-69%).



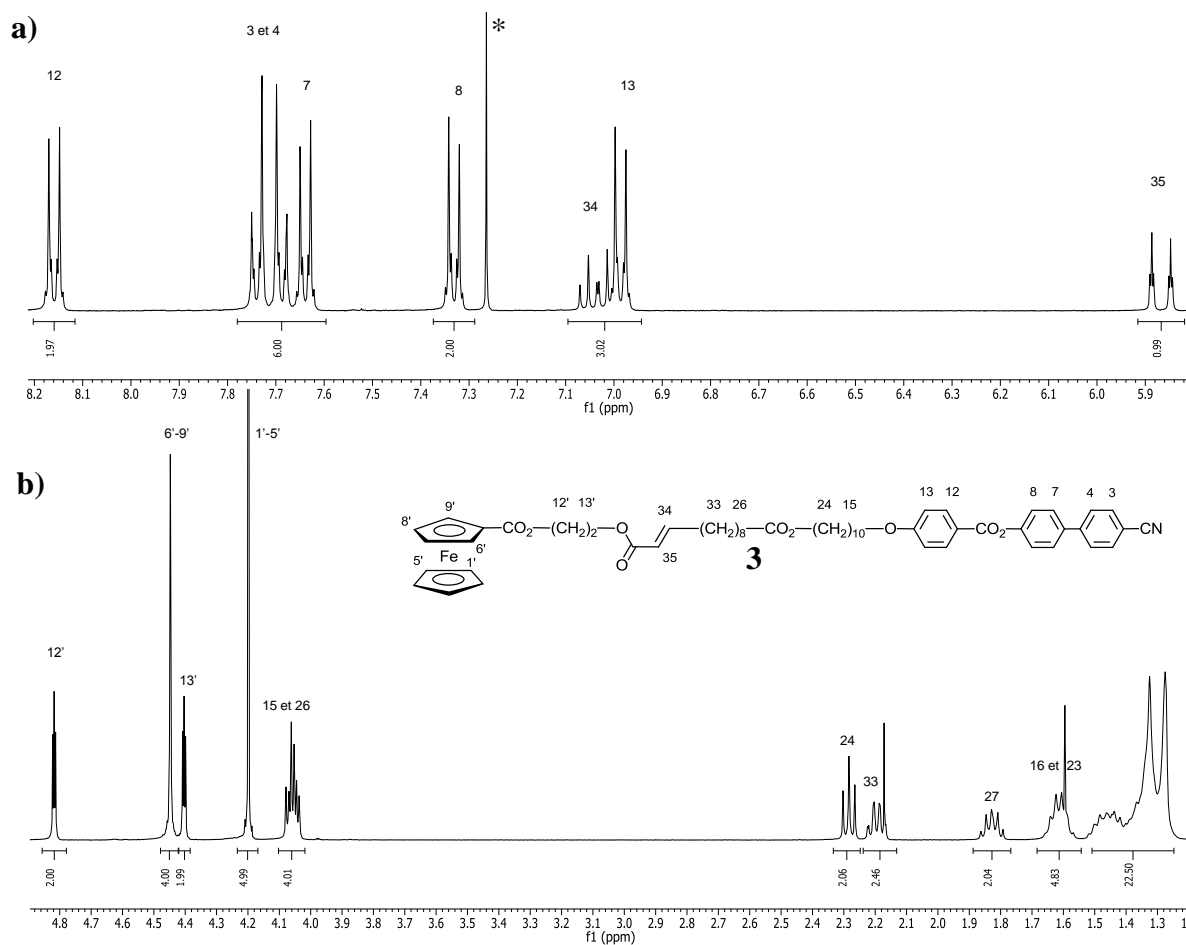
**Schéma 3.4** i) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h ; a) 63%, b) 66%, c) 63% et d) 46%.

La comparaison des signaux des protons oléfiniques dans les spectres RMN- $^1\text{H}$  des composés **6**, **11** et **2** permet d'observer les modifications qui ont lieu au cours de la métathèse croisée (Figure 3.5). Dans le composé **2**, le doublet de triplet à 6,92 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz et  $^3J = 7,0$  Hz) correspond au proton H1. Le proton H1' apparaît sous forme dt à 5,79 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz et  $^4J = 1,6$  Hz). On peut observer la formation de la double liaison centrale à partir des oléfines terminales : Le proton H1 de l'oléfine du type I **6** et le proton H1' de l'oléfine du type II **11** sont déplacés de 1,10 ppm et 0,33 ppm, respectivement.



**Figure 3.5** Spectre RMN- $^1\text{H}$  : a) oléfine du type I **6**, b) oléfine du type II **11**, c) composé **2**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

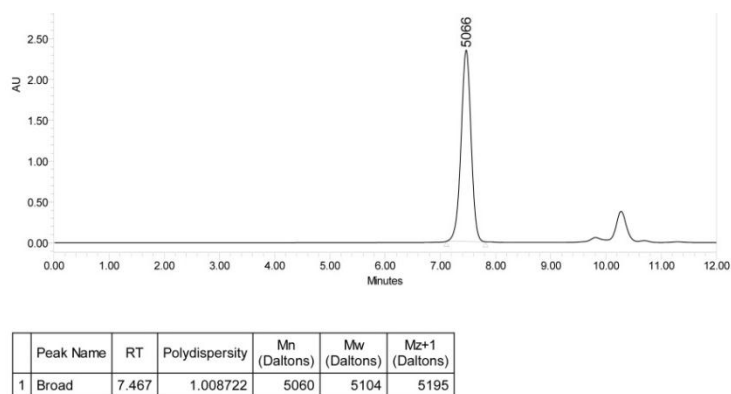
Le spectre du composé **3** est présenté comme exemple de composé synthétisé par la réaction de métathèse croisée (Figure 3.6). Les protons aromatiques apparaissent chacun sous la forme d'un doublet entre 8,20 et 6,95 ppm. Les protons oléfiniques 34 et 35 présentent une résonance sous la forme de dt à 7,02 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz et  $^3J = 7,0$  Hz) et 5,82 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz et  $^4J = 1,6$  Hz). Les protons du ferrocène résonnent sous la forme d'un singulet à 4,45 et 4,20 ppm. Les triplets à 4,82 et 4,40 ppm correspondent aux protons 12' et 13'. Le proton 33 apparaît sous la forme d'un quadruplet à 2,20 ppm.



**Figure 3.6** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **3** : a) zone de 8,2 à 5,8 ppm ; b) zone de 4,9 à 1,2 ppm.

Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

En plus de la RMN-<sup>1</sup>H, la structure et la pureté des produits sont également confirmées par RMN-<sup>13</sup>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. Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des produits ont été déterminés par GPC et sont regroupés dans l'annexe III. Le chromatogramme GPC du composé **4** est représenté comme exemple dans la figure 3.7. L'indice de polydispersité est très proche de l'unité ce qui confirme la pureté du composé.



**Figure 3.7** Chromatogramme GPC (détecteur UV) du composé **4**.

### 3.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines des composés obtenus ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire. Les transitions vitreuses  $T_g$  sont déterminées durant le premier refroidissement.

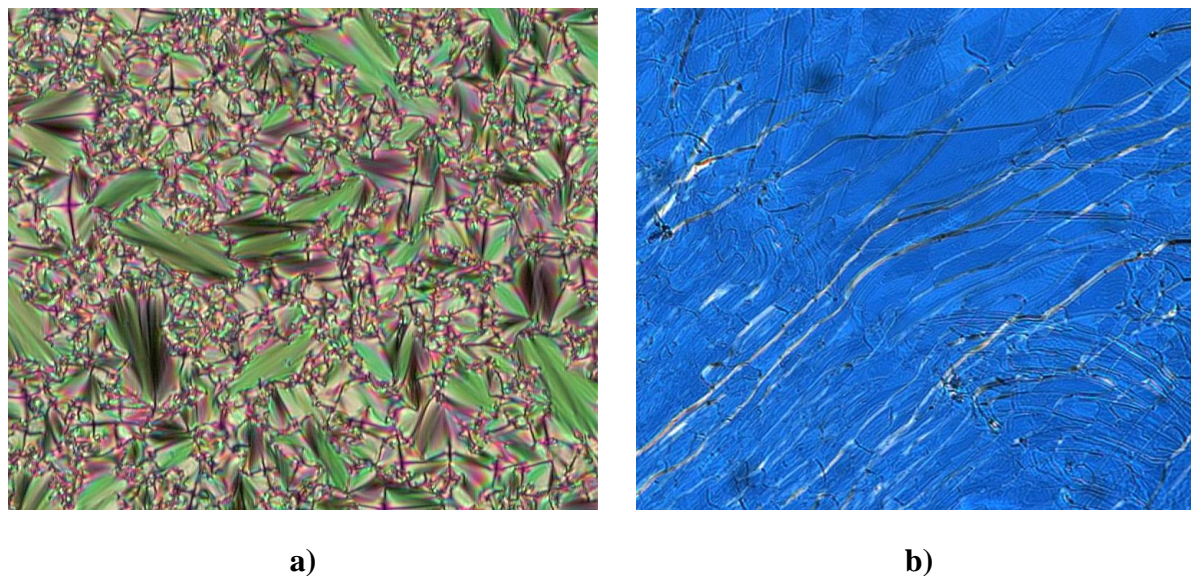
Les températures et enthalpies de transitions des oléfines terminales sont présentées dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1** Températures et enthalpies de transitions des oléfines terminales.

Composé	$T_g^a$ (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>6</b>	-	Cr → SmA	74	75,3
		SmA → I	152	3,5
<b>8</b>	-	Cr → SmA	33	6,2
		SmA → I	198	11,0
<b>9</b>	-	Cr → SmA	109 <sup>c</sup>	74,0
		SmA → polymérisation		
<b>11</b>	-	Cr → N*	93	44,6
		N* → I	115	0,5
<b>12</b>	-	Cr → I	58	40,5

<sup>a</sup> $T_g$  = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup>SmA = phase smectique A, SmA\* = phase smectique A chirale, N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope ; <sup>c</sup> Premier chauffage.

Les oléfines **6**, **8** et **9** présentent une phase smectique A en accord avec la nature du mésogène cyanobiphényle. La phase smectique A est caractérisée par la formation de coniques focales et des zones homéotropes. La figure 3.8a présente une texture de coniques focales du composé **8**. Il faut noter que l'isotropisation de l'oléfine du type II **9** n'a pas pu être observée en raison de la polymérisation du composé lors du chauffage. Le composé **11** développe une phase nématique chirale caractérisée par la formation de la texture plane de Grandjean représentée dans la figure 3.8b. Le composé **12** ne présente pas de propriétés liquides-cristallines.



**Figure 3.8** a) Texture de la phase smectique A du composé **8** à 190°C ; b) Texture de la phase nématique chirale à 100°C du composé **11**.

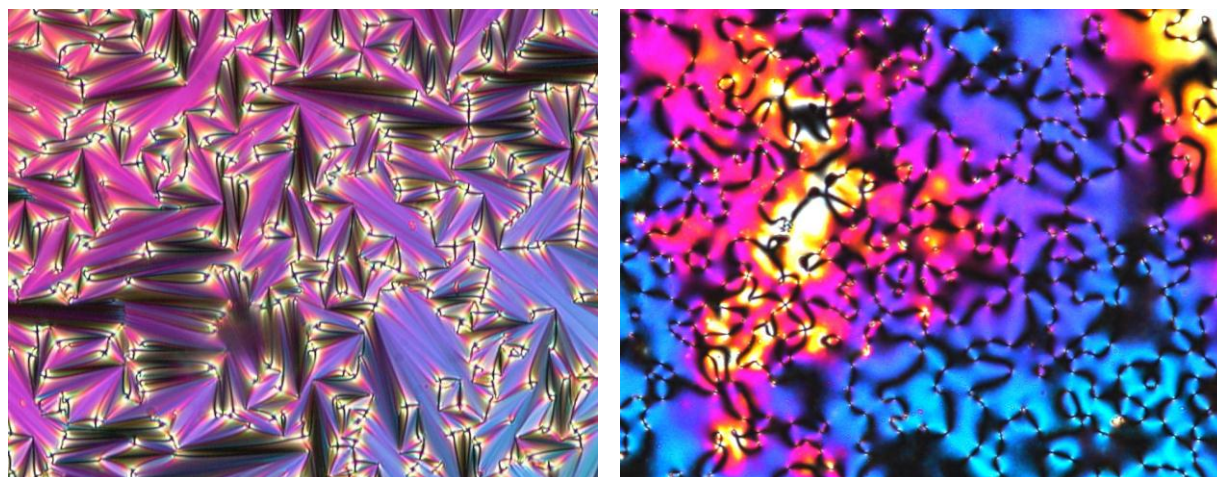
Les températures et enthalpies de transitions des composés **1-4** sont présentées dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2**Températures et enthalpies de transitions des composés **1-4**.

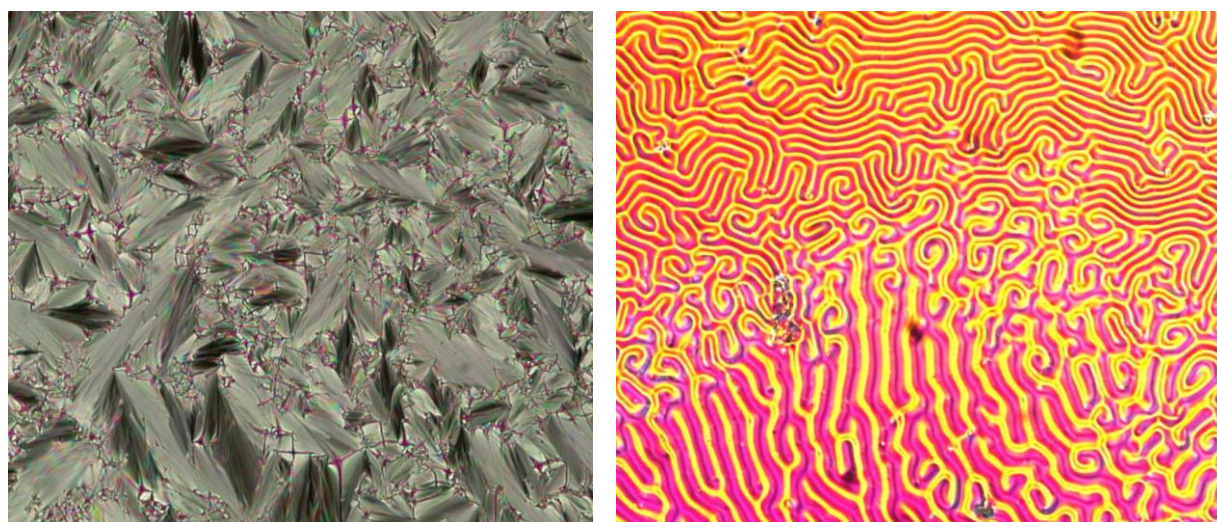
Composé	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>1</b>	-	Cr → SmA	106	113,7
		SmA → N <sup>c</sup>	196	
		N → I	197	4,2 <sup>e</sup>
<b>2</b>	-	Cr → SmA*	37	4,7
		SmA* → N* <sup>c</sup>	122	
		N* → I	154	0,8
<b>3</b>	-	Cr → SmA	51	43,8
		(SmC → SmA) <sup>c,d</sup>	35	
		SmA → I	75	1,8
<b>4</b>	40	Cr → SmA	34	6,8
		SmA → N	163	1,2
		N → I	168	1,4

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup> SmA = phase smectique A, SmA\* = phase smectique A chirale, N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope ; <sup>c</sup> Observé par POM ; <sup>d</sup> Monotrope ; <sup>e</sup> Enthalpie totale.

Le composé **1** contenant deux mésogènes cyanobiphényles présente une phase smectique A identifiée par l'apparition de coniques focales et une phase nématique caractérisée par la formation de la texture schlieren (Figure 3.9). Le composé **2**, basé sur un mésogène chirale et un mésogène cyanobiphényle, développe une phase smectique A chirale et une phase nématique chirale représentées dans la figure 3.10. Il faut noter que la transition  $SmA^*-N^*$  est déterminée seulement par microscopie. Le mésomorphisme de ce produit a été confirmé par les analyses par diffraction des rayons X.

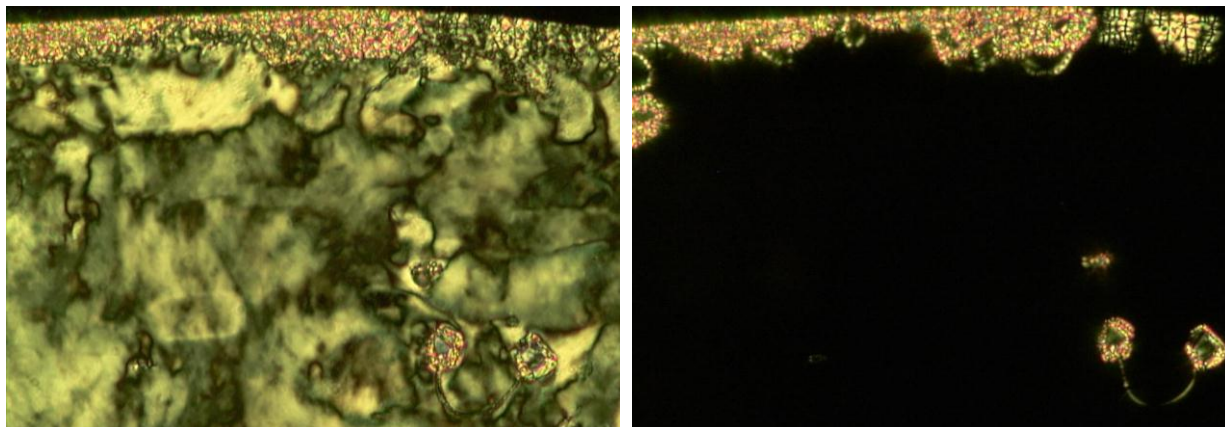


**Figure 3.9** Textures de la phase smectique A à 188°C (à gauche) et de la phase nématique à 196°C (à droite) du composé **1**.

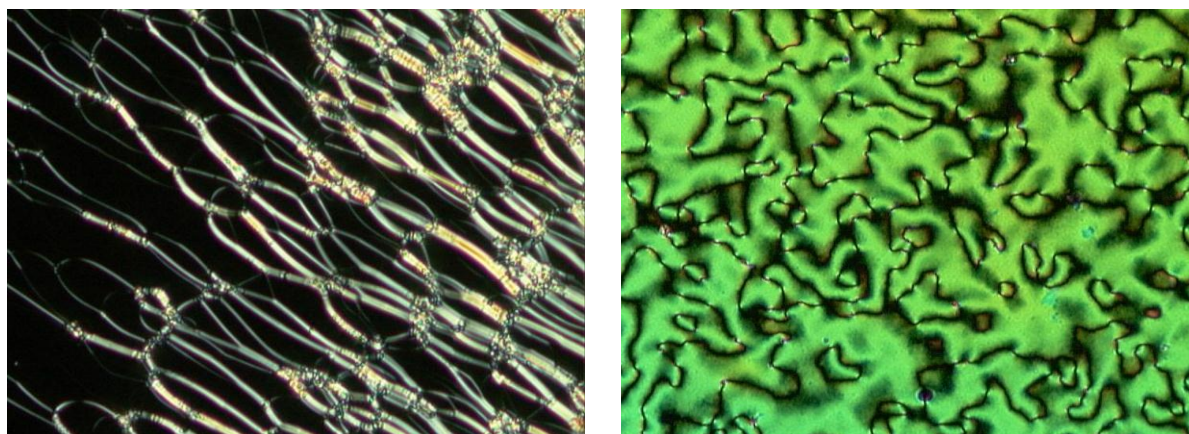


**Figure 3.10** Textures de la phase smectique A chirale à 108°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 127°C (à droite) du composé **2**.

Le composé **3** contenant un noyau ferrocène et un mésogène cyanobiphényle présente deux phases smectiques : une phase smectique C et une phase smectique A. Au refroidissement, la phase smectique A est caractérisée par l'apparition des zones homéotropes et des coniques focales. En dessous de 35°C, il apparaît une texture schlieren dans les zones homéotropes de la phase smectique A qui caractérise la phase smectique C (Figure 3.11). Le composé **4**, basé sur le ferrocène et un dendron cyanobiphényle de deuxième génération, développe une phase smectique A et une phase nématique représentées dans la figure 3.12.



**Figure 3.11** Textures de la phase smectique C à 33°C (à gauche) et de la phase smectique A à 37°C (à droite) du composé **3**.



**Figure 3.12** Textures de la phase smectique A à 140°C (à gauche) et de la phase nématique à 164°C (à droite) du composé **4**.

Le thermogramme DSC du composé **4** est représenté dans la figure 3.13. Ce composé montre une température de transition vitreuse à environ 40°C et une température d'isotropisation à 168°C.

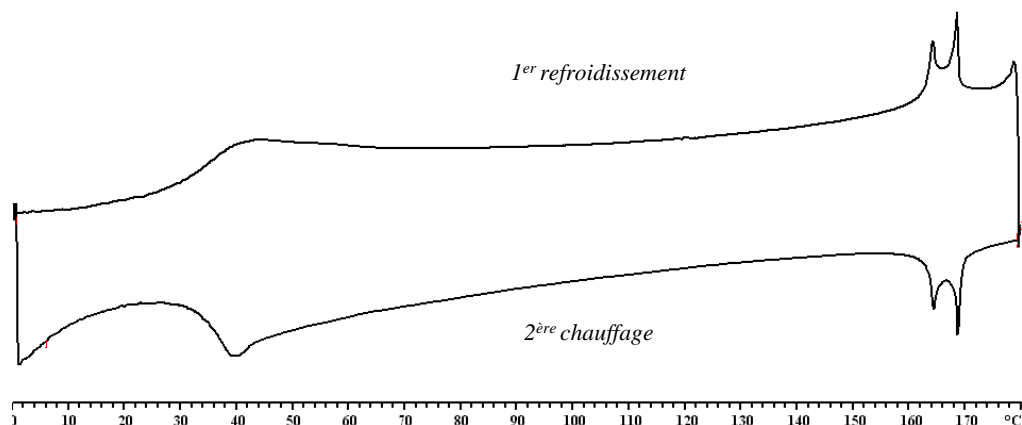


Figure 3.13 Thermogramme du composé **4**.

### 3.4 Etudes par diffraction des rayons X

Les mesures par diffraction des rayons X sur les composés **2**, **3** et **4** ont été effectuées par l'équipe de B. Donnio à l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg en France. Les diffractogrammes du composé **2** enregistrés entre 60°C et 120°C présentent une réflexion fine et intense aux petits angles et un halo diffus aux grands angles à 4,6Å (Figure 3.16). Ce dernier correspond aux chaînes fondues. En accord avec les observations par microscopie, la réflexion aux petits angles rend compte de la structure lamellaire du composé. La périodicité smectique est invariante dans ce domaine de températures et reste proche de 40±0,5 Å.

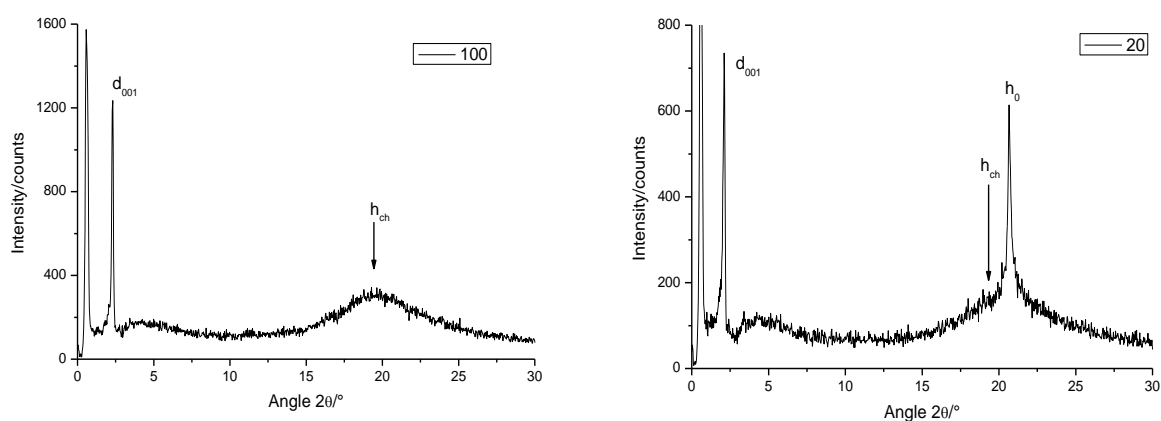
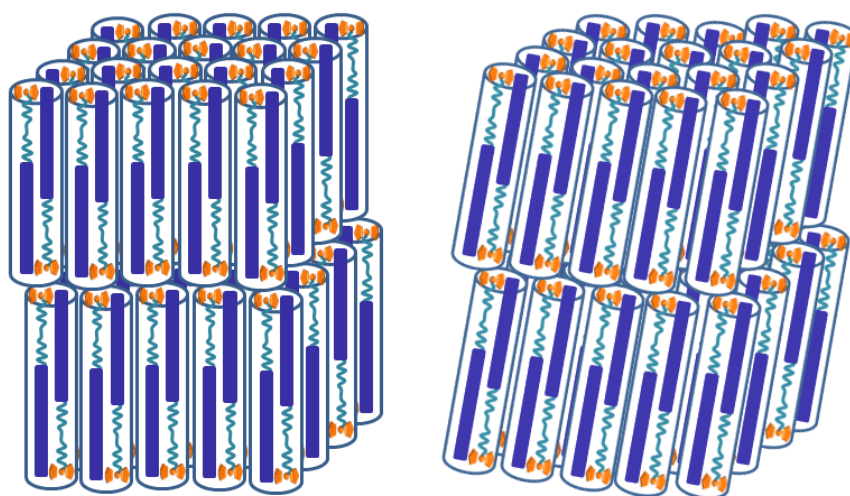


Figure 3.16 Diffractogrammes du composé **2** à 100°C (à gauche) et à 20°C (à droite).

A 140°C, le produit présente une phase nématique, identifiée par microscopie. Le diffractogramme présente deux halos diffus : le premier à une distance de  $38 \pm 0,5$  Å, correspondant la présence de groupes cybotactiques, et le second à 4,6 Å, correspondant aux chaînes fondues. Au refroidissement, le même comportement est observé, excepté la formation d'une phase smectique ordonnée en dessous de 30°C. Le diffractogramme enregistré à 20°C présente deux réflexions fines et intenses à 42 Å et à 4,33 Å en plus du halo diffus à 4,6 Å (Figure 3.16). Le pic fin à 4,33 Å rend compte d'une organisation du type hexatique au sein des couches smectiques. Cette mésophase est thermodynamiquement stable aux cycles de chauffage et refroidissement suivants.

En ce qui concerne les composés **3** et **4**, il est difficile de mesurer des réflexions fines permettant de remonter à la structure des mésophases en raison de l'influence du noyau du ferrocène. Le composé **3** devient isotrope à 80°C et présente des mésophases au refroidissement. C'est seulement vers 40°C qu'il est possible de détecter un pic fin, mais de très faible intensité, permettant de caractériser la mésophase. En accord avec les observations par microscopie, un autre pic fin à 4,4 Å ainsi que le halo diffus à 4,6 Å sont observés. La périodicité mesurée est 42,2 Å. Dans ce cas, la molécule devrait, à priori, s'arranger de façon tête-bêche pour former les lamelles, avec une sous-couche ferrocène et une sous-couche cyanobiphényle. Par conséquent, nous pouvons proposer une organisation supramoléculaire pour ce produit (Figure 3.17).



**Figure 3.17** Organisation supramoléculaire proposée pour le composé **3** au sein de la phase smectique A (à gauche) et smectique C (à droite).

Au deuxième chauffage, à 50°C, une transition solide-mésophase est observée. Il n'a cependant pas été possible de la caractériser par rayons X, mais seulement par POM. Le composé **4** n'a pu être caractérisé par diffraction des rayons X. Sur la base des textures optiques, ce composé présente une phase smectique A et une phase nématique.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de dendrimères mésomorphes par métathèse croisée. Les propriétés mésomorphes des composés sont en accord avec leurs structures. Les dérivés cyanobiphényles donnent une phase smectique A et/ou une phase nématique. Quant aux composés **2** et **11**, la formation de la phase nématique chirale est également en accord la structure des mésogènes (branchement latéral). De plus, l'étude des mésophases des composés **3** et **4** a permis de démontrer qu'il est possible d'intégrer du ferrocène au sein d'une mésophase en utilisant la métathèse croisée. Ces résultats ont montré que la formation de double liaison centrale C=C par métathèse croisée ne perturbe pas les propriétés mésomorphes des produits obtenus. Les mesures de diffractions des rayons X ont permis d'identifier la structure supramoléculaire des composés **2** et **3** dans l'état liquide-cristallin. En effet, nous pouvons confirmer que la métathèse croisée est un nouvel outil pour concevoir des matériaux liquides-cristallins. Cette réaction va être utilisée dans cette thèse pour synthétiser différents types de dendrimères mésomorphes.

## **4 Synthèses et caractérisations de dendrimères liquides-cristallins par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée**

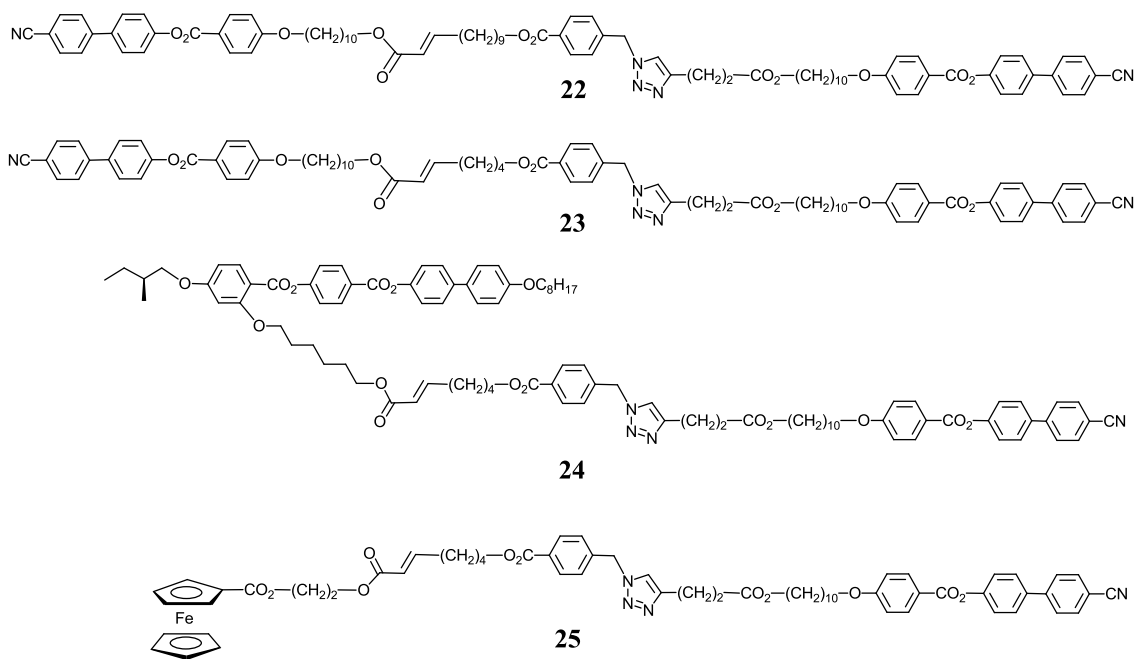


## 4.1 Introduction

Les réactions de chimie click et de métathèse croisée sont des outils efficaces en synthèse organique. Elles peuvent être utilisées indépendamment ou combinées avec d'autres types de réactions. Ces combinaisons sont appliquées dans le domaine de la synthèse des polymères<sup>153-156</sup> telles que des polymères en étoile<sup>157, 158</sup>, des polymères cycliques<sup>159-161</sup> ou des copolymères séquencés<sup>162</sup>.

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la combinaison des réactions de chimie click et de métathèse croisée pour la synthèse de nouveaux matériaux liquides-cristallins. Pour atteindre cet objectif, des monomères du type AB contenant un groupement azoture et une oléfine du type I ont été synthétisés. Des dendrons de différentes générations ont été fonctionnalisés sur des précurseurs par réaction click puis par métathèse croisée. L'application de cette procédure permet de synthétiser des dendrimères du type Janus. Ce travail est divisé en trois parties :

- ✓ La combinaison des mésogènes ou des dérivés du ferrocène est réalisée pour estimer le potentiel de cette combinaison dans le domaine des matériaux liquides-cristallins (Figure 4.1).
- ✓ La permutation entre un dendron chiral et un dendron cyanobiphényle de première génération nous permet d'estimer l'influence de la position des dendrons par rapport au comportement de notre monomère du type AB sur le polymorphisme (Figure 4.2).
- ✓ Le greffage des dendrons chiraux de différentes générations nous permet d'étudier l'influence de ces dendrons sur les propriétés mésomorphes des composés finaux (Figure 4.3).



**Figure 4.1** Composés contenant des mésogènes ou des dérivés du ferrocène.

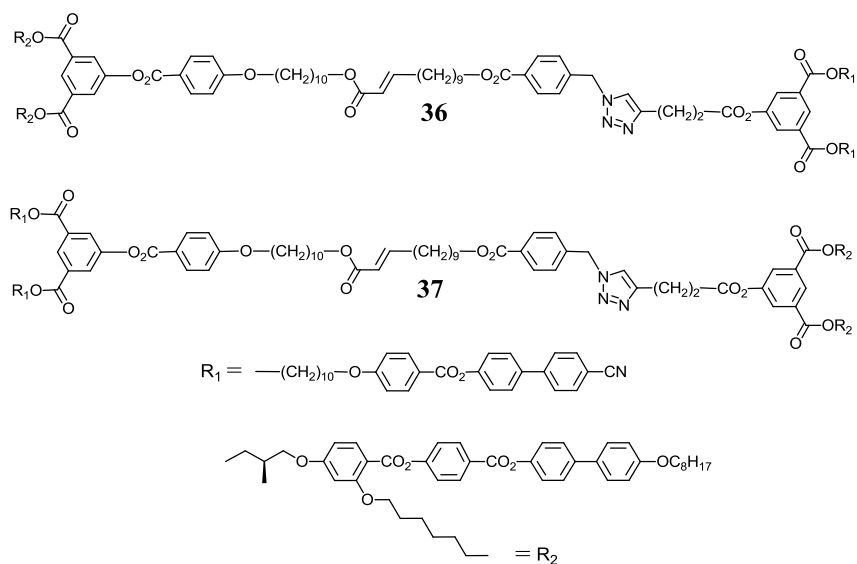


Figure 4.2 Composés contenant des dendrons de première génération.

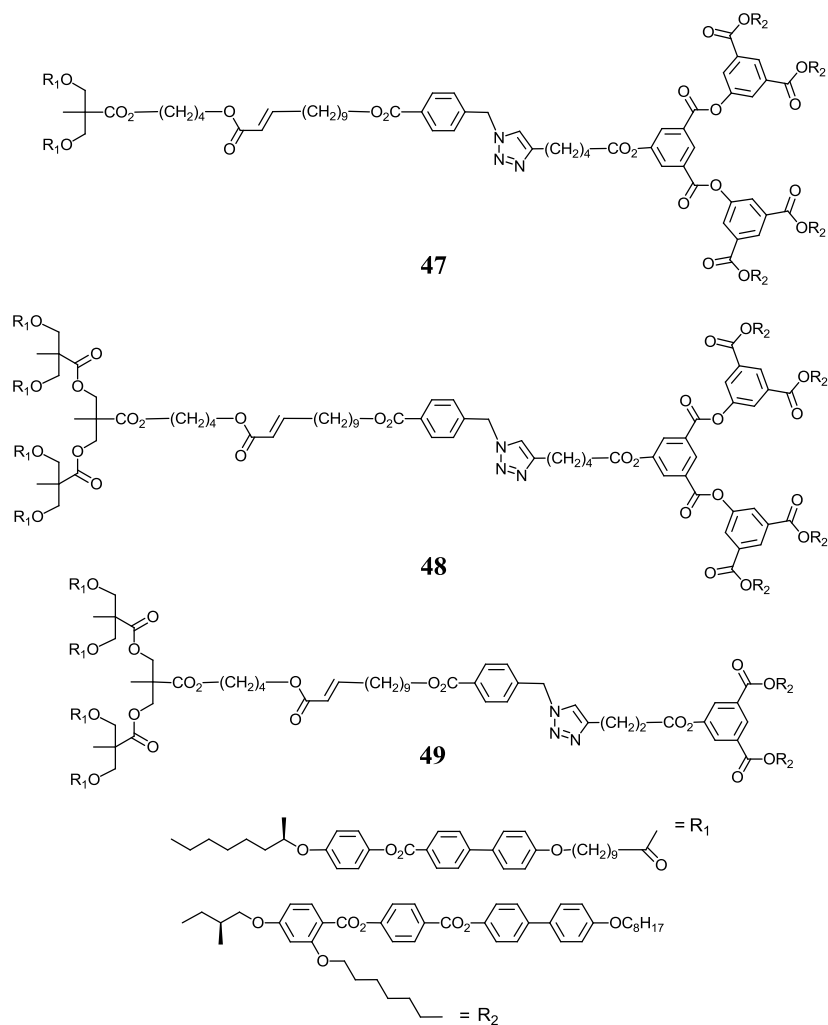


Figure 4.3 Composés contenant des dendrons chiraux.

## 4.2 Voie de synthèse et formule des monomères du type AB

### 4.2.1 Voie de synthèse

Les composés souhaités sont synthétisés par la procédure comprenant des réactions de la chimie click et de la métathèse croisée. La présence de la double liaison C=C n'influence pas la réaction click entre un alcyne et un azoture. Par contre, la fonction azoture peut réagir avec PCy<sub>3</sub>, un composant important dans le cycle catalytique<sup>163</sup> (Figure 4.4). Nous avons donc choisi la voie de synthèse suivante: tout d'abord la réaction click puis la métathèse croisée.

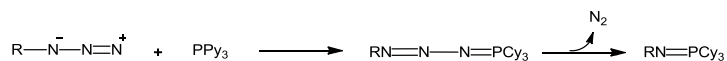


Figure 4.4 La réaction entre un azoture et PCy<sub>3</sub>.

### 4.2.2 Formule des monomères du type AB

La voie de synthèse consistant à combiner des réactions de chimie click et de métathèse croisée nécessite un monomère du type AB contenant des groupements convenables. Nous avons choisi des précurseurs portant un groupement azoture et une oléfine du type I. Par conséquent, les intermédiaires sont synthétisés par la fonctionnalisation des groupements alcyne ou de la double liaison de l'oléfine du type II sur des dendrons.

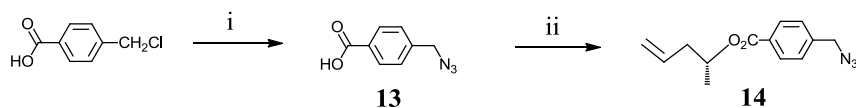
Nous avons synthétisé le monomère contenant un centre de chiralité **14** (Schéma 4.1) afin d'étudier son influence sur les propriétés mésomorphes des dendrimères souhaités. Malheureusement, la réaction avec ce composé n'est pas possible à cause de l'influence de l'hydrogène adjacent au centre de chiralité et de l'encombrement stérique. Les monomères **18** et **19** (Schéma 4.3) sont des choix convenables et des dendrons chiraux ont été sélectionnés comme source de chiralité.

## 4.3 Synthèses

Des dendrons chiraux<sup>151, 152, 164-167</sup> et des dendrons cyanobiphényles<sup>150, 168</sup> de différentes générations ont été synthétisés comme synthons de base. La synthèse de ces dendrons est résumée dans l'annexe II. Dans ce chapitre, seule la synthèse des produits à partir de ces dendrons est décrite.

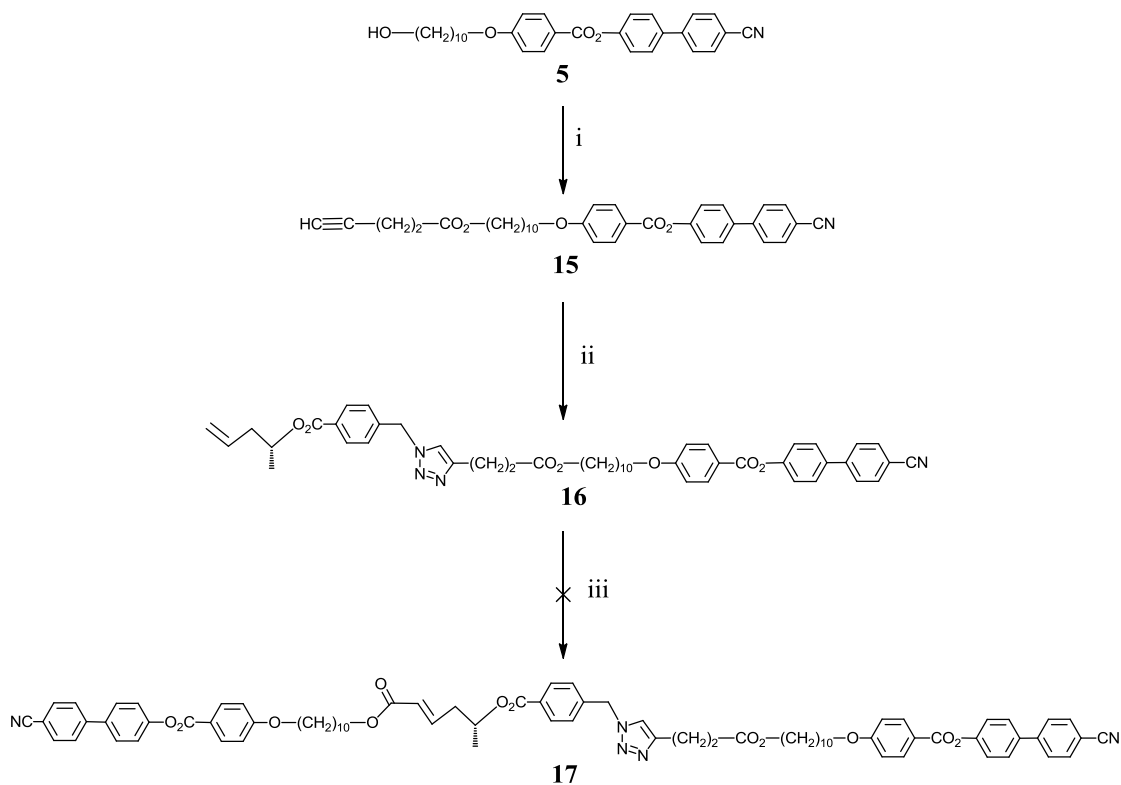
### 4.3.1 Synthèses des monomères

La substitution du chlore de l'acide 4-(chlorométhyl)benzoïque par de l'azoture de sodium dans de l'éthanol donne le composé **13**. L'estérification entre l'acide **13** et le (R)-(-)-4-pentène-2-ol en présence d'EDC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec conduit au composé **14** (Schéma 4.1).



**Schéma 4.1** i)  $\text{NaN}_3$ , EtOH,  $80^\circ\text{C}$ , 16h, 94% ; ii) (R)-(-)-4-pentène-2-ol, EDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 87%.

Après avoir obtenu le monomère **14**, nous avons réalisé la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée (Schéma 4.2). Une estérification entre l'acide 4-pentynoïque et la fonction alcool du mésogène cyanobiphényle **5** en présence d'EDC et de DPTS dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec donne l'alcyne **15**. Puis, l'intermédiaire triazole **16** est obtenu par couplage click entre l'azoture **14** et l'alcyne **15** en présence de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (7 : 3). Enfin, la réaction de métathèse croisée entre l'oléfine du type I **16** et l'oléfine du type II **9** (qui a été présentée dans la chapitre 3) est testée. Malheureusement, cette réaction n'a pas conduit au résultat espéré.



**Schéma 4.2** i) Acide 4-pentynoïque, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 76% ; ii) composé **14**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc, t.a., 1 nuit, 81% ; iii) Composé **9**, catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h.

Les monomères **18** et **19** sont obtenus par la réaction d'estérification du composé **13** et du 10-undécène-1-ol et 5-hexène-1-ol, respectivement. Ces réactions ont lieu en présence de DCC et de DPTS dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (Schéma 4.3).

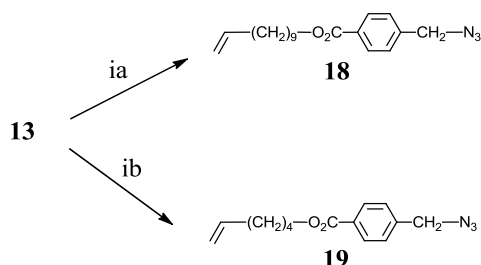


Schéma 4.3 i) DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit ; a. 10-undécène-1-ol, 76% ; b. 5-hexène-1-ol, 78%.

### 4.3.2 Combinaison des mésogènes par chimie click et métathèse croisée

Une réaction click entre le précurseur **18** et l'alcyne cyanobiphényle **15** en présence de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (7 : 3) à  $30^\circ\text{C}$  donne l'intermédiaire triazole **20**. Toutes les réactions click qui suivront ont été effectuées en suivant ce protocole. Le composé **22** est obtenu par la réaction de métathèse croisée entre l'intermédiaire **20** et l'oléfine du type II **9**. Cette réaction a lieu dans le dichlorométhane sec à reflux pendant 16 heures avec 0,05 équivalent du catalyseur de Grubbs II (Schéma 4.4). Selon la même procédure, le composé **23** est obtenu (Schéma 4.5).

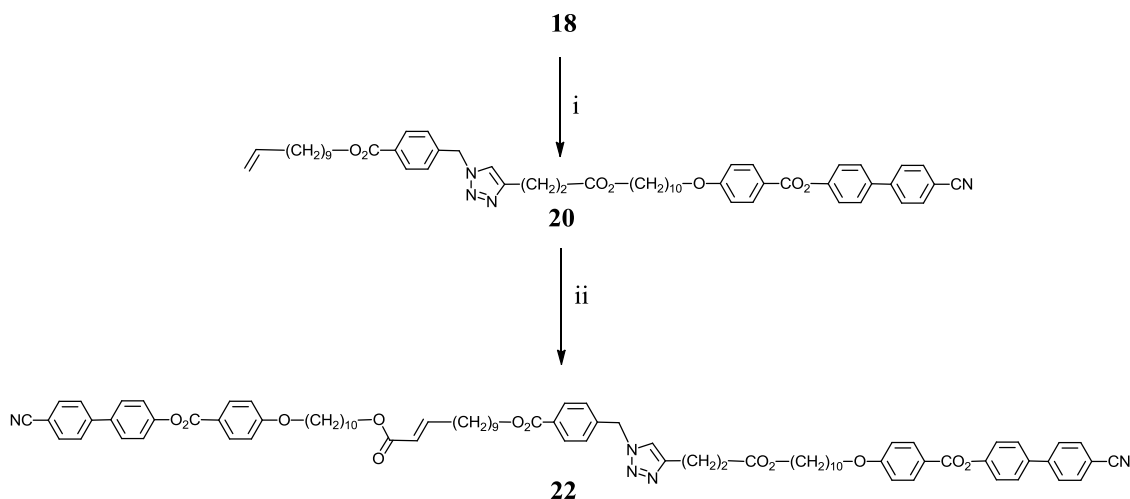
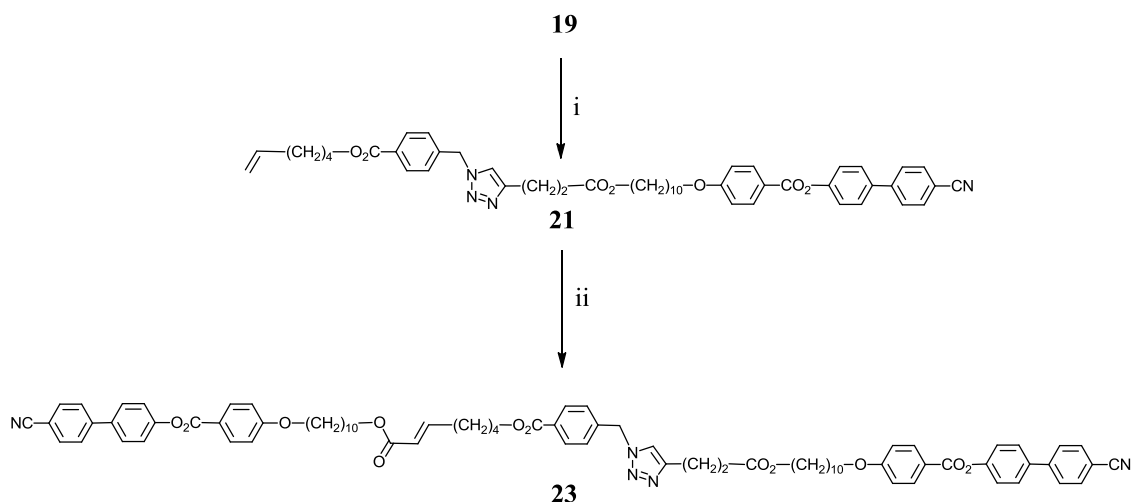
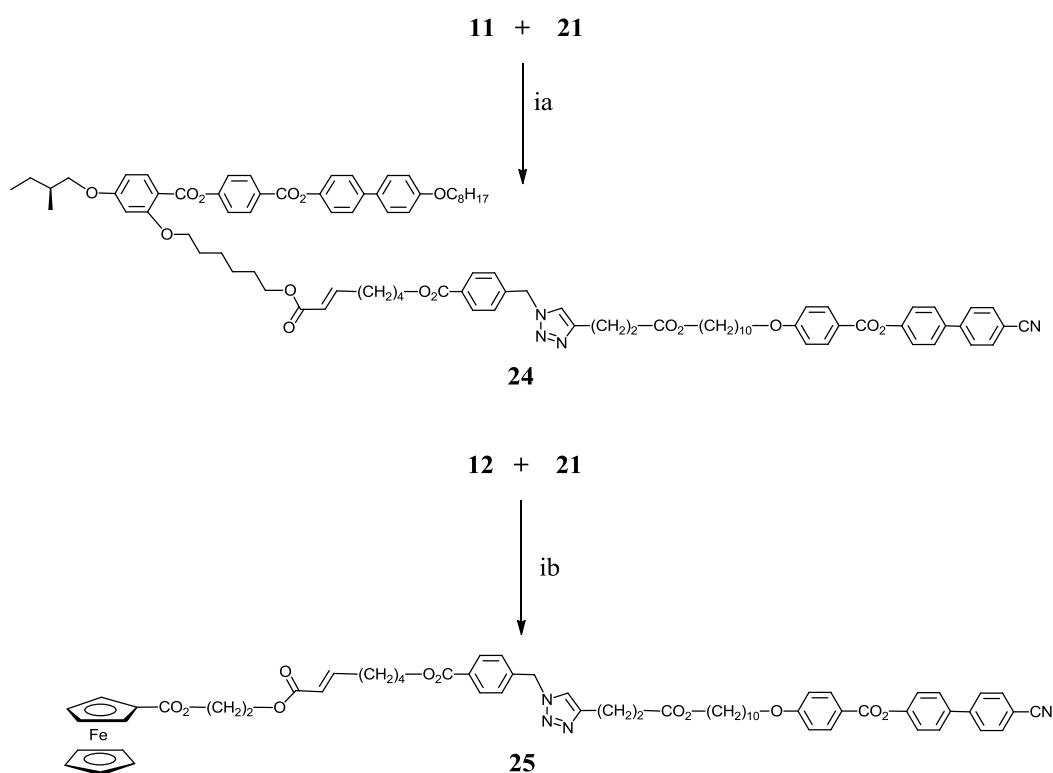


Schéma 4.4 i) Composé **15**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc,  $30^\circ\text{C}$ , 1 nuit, 92% ;  
ii) composé **9**, catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h, 62%.



**Schéma 4.5** i) Composé **15**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc,  $30^\circ\text{C}$ , 1 nuit, 90% ;  
 ii) composé **9**, catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h, 60%.

Les réactions de métathèse croisée entre les oléfines du type II **11** et **12** (qui sont décrites dans le chapitre 3) et l'oléfine du type I **21** donnent les produits **24** et **25** (Schéma 4.6). Les conditions de chauffage à  $40^\circ\text{C}$  dans du dichlorométhane sec sous atmosphère d'argon pendant 16 heures avec 0,05 équivalent du catalyseur de Grubbs II ont été appliquées à toutes les réactions de métathèse croisée.

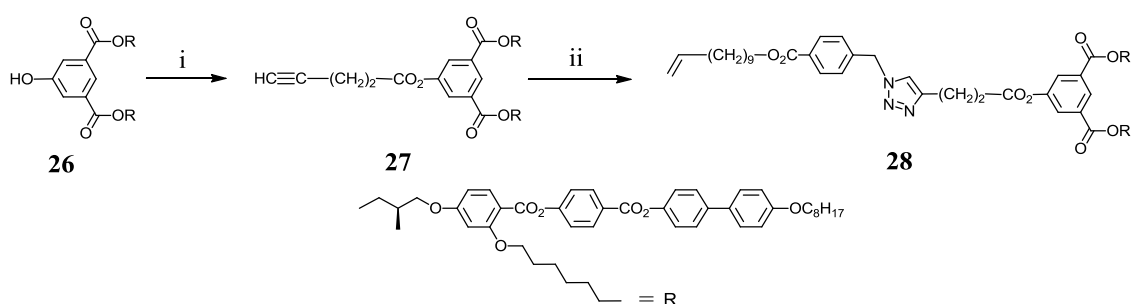


**Schéma 4.6** i) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h. a. 85% et b. 68%.

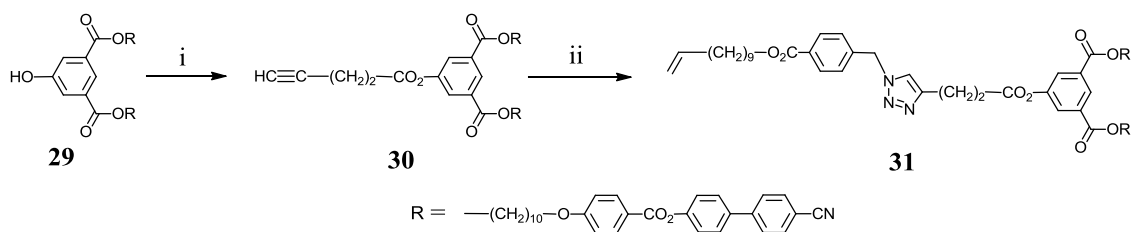
### 4.3.3 Combinaison du dendron chiral et dendron cyanobiphényle de première génération

#### 4.3.3.1 Synthèse des alcynes suivie de la réaction de chimie click

Une estérification entre l'acide 4-pentynoïque et la fonction phénol du dendron cyanobiphényle de première génération **26** donne l'alcyne **27**. La réaction de chimie click entre l'alcyne **27** et le précurseur **18** comportant le groupe azoture en présence de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (7 : 3) conduit au composé **28** qui sera utilisé pour la combinaison avec d'autres types de dendrons (Schéma 4.7). Selon le même protocole, le composé **31** est obtenu (Schéma 4.8).



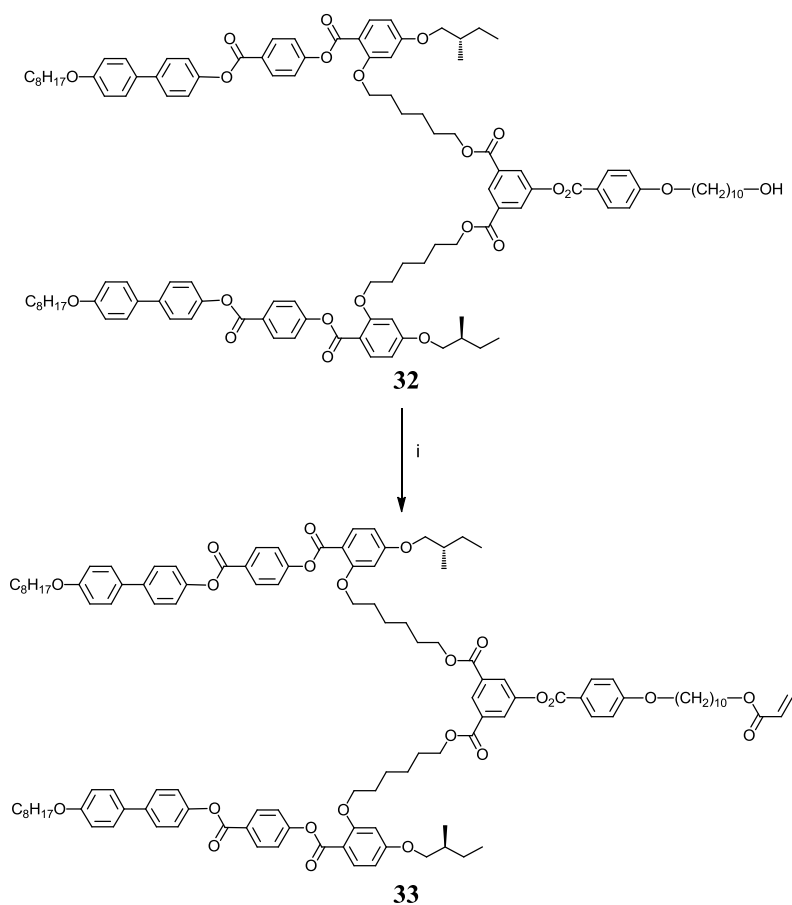
**Schéma 4.7** i) Acide 4-pentynoïque, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 55% ; ii) composé **18**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc,  $30^\circ\text{C}$ , 1 nuit, 90%.



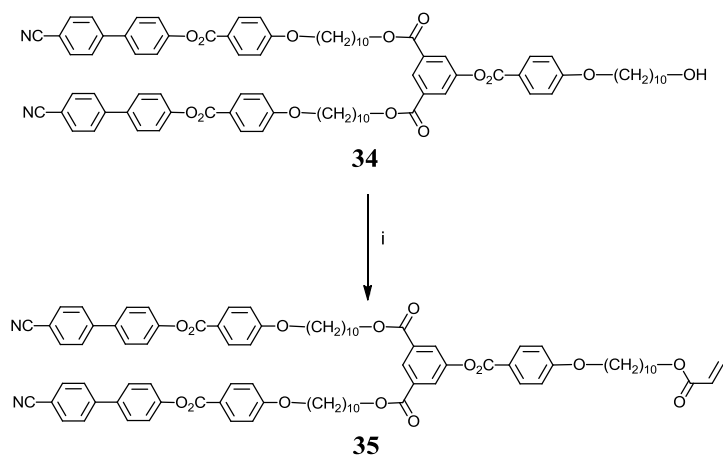
**Schéma 4.8** i) Acide 4-pentynoïque, EDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 80% ; ii) composé **18**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc,  $30^\circ\text{C}$ , 1 nuit, 91%.

### 4.3.3.2 Synthèse des oléfines du type II

Les oléfines du type II **33** et **35** sont obtenues par la réaction entre le chlorure d'acryloyle et les alcools **32** et **34** en présence de triéthylamine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (Schémas 4.9 et 4.10).



**Schéma 4.9** i) Chlorure d'acryloyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $-5^\circ\text{C}$ , 30 minutes, 74%.



**Schéma 4.10** i) Chlorure d'acryloyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $-5^\circ\text{C}$ , 30 minutes, 79%.

### 4.3.3.3 Fonctionnalisation par métathèse croisée

Les produits finaux **36** et **37** sont obtenus par métathèse croisée entre les composés **31** et **33**, **28** et **35**, respectivement (Schéma 4.11). Ces deux dendrimères sont des isomères.

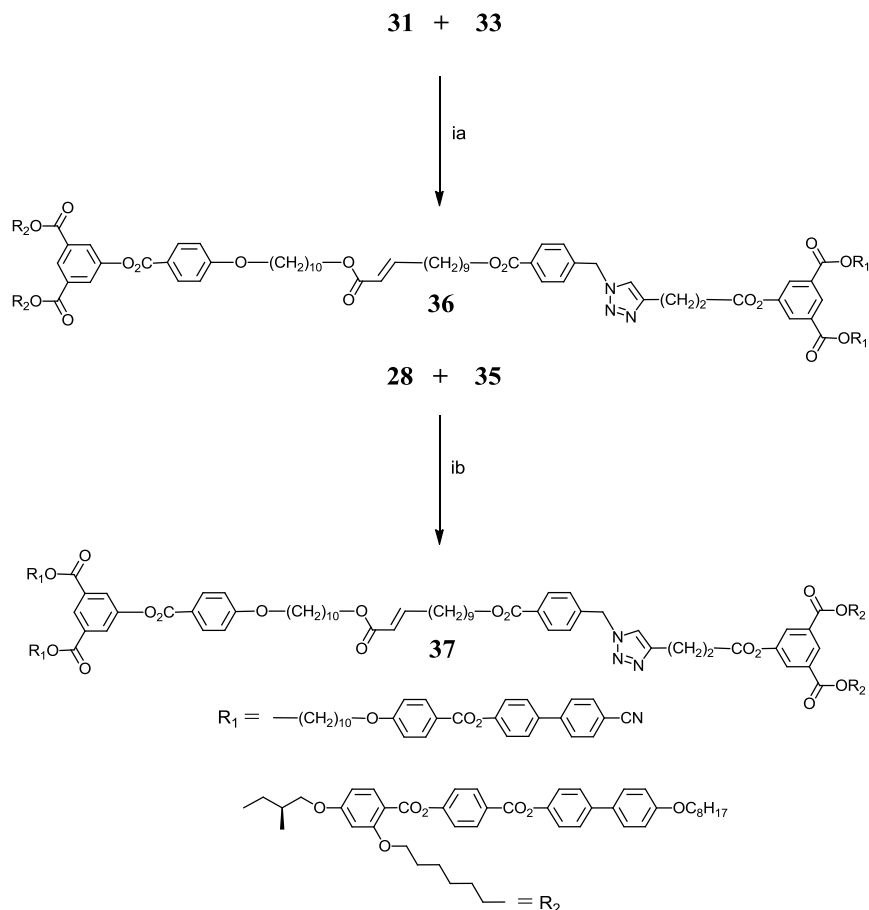
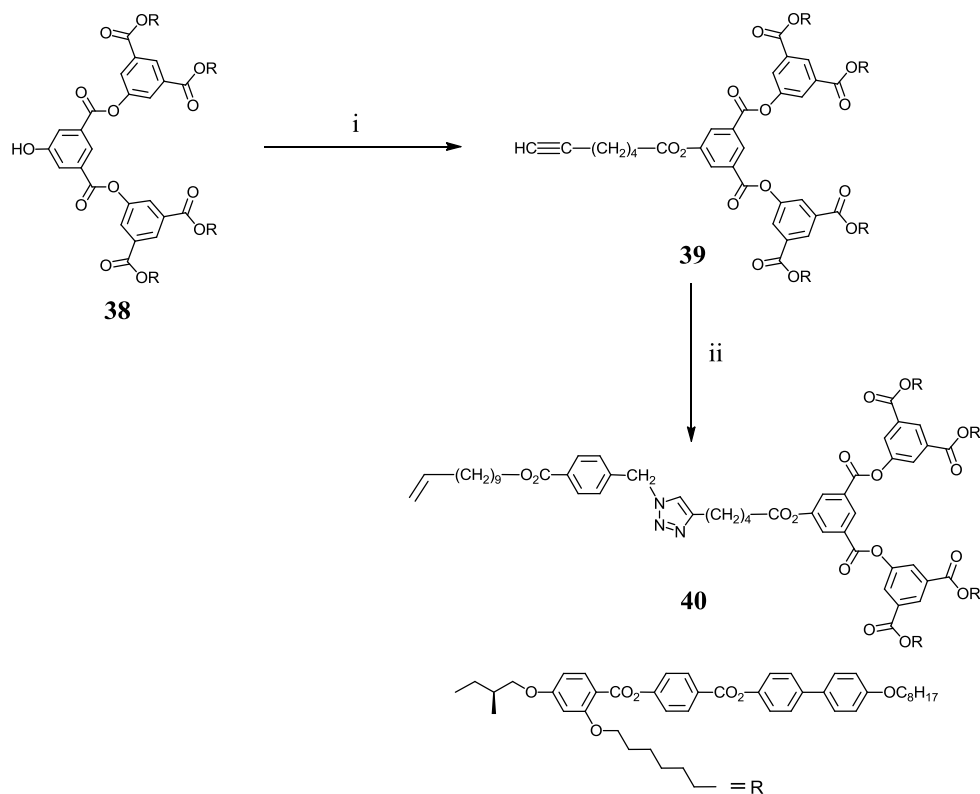


Schéma 4.11 i) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 18h. a. 63% et b. 58%.

## 4.3.4 Combinaisons des dendrons chiraux

### 4.3.4.1 Synthèse d'un alcyne suivie de la réaction de chimie click

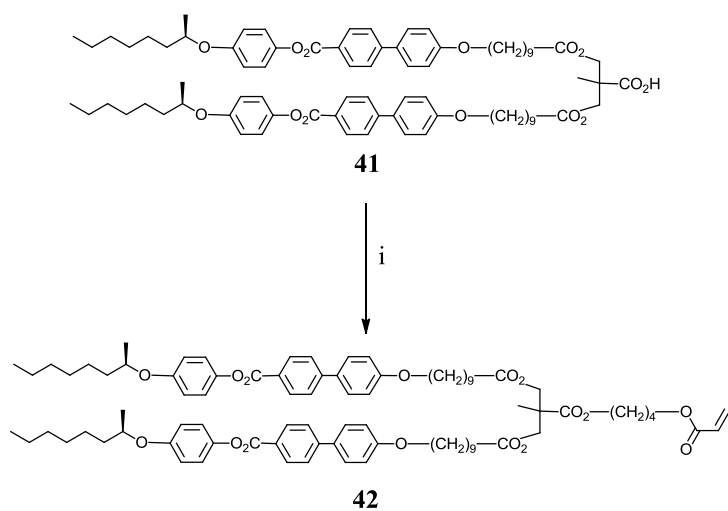
Le dendron poly(aryl ester) de deuxième génération **38** est estérifié avec l'acide 4-heptynoïque pour donner l'alcyne **39**. Le composé **40** est obtenu par couplage entre l'alcyne **39** et le précurseur **18** comportant le groupe azoture en présence de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et d'ascorbate de sodium (Schéma 4.12).



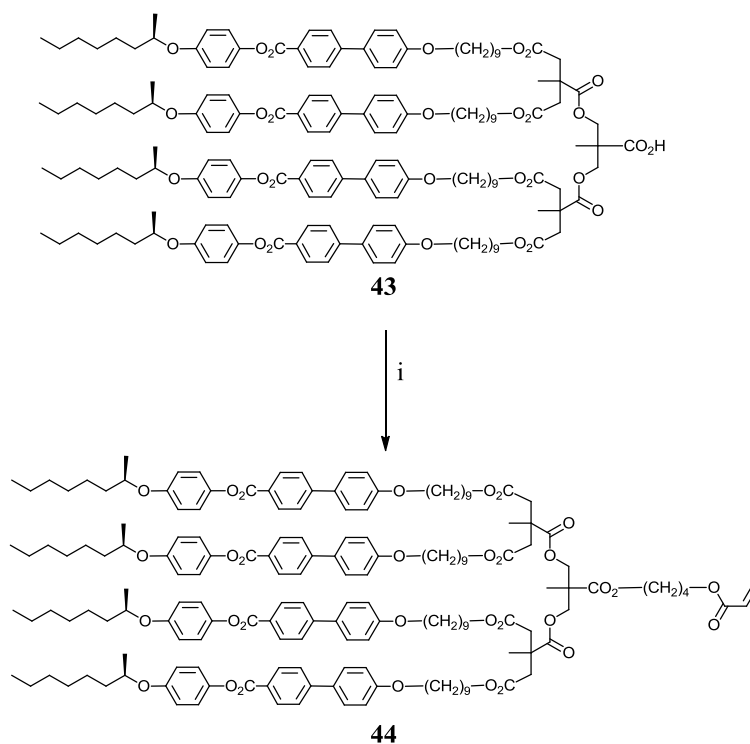
**Schéma 4.12** i) Acide 4-heptynoïque, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 72% ; ii) composé **18**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc,  $30^\circ\text{C}$ , 1 nuit, 88%.

#### 4.3.4.2 Synthèse des oléfines du type II

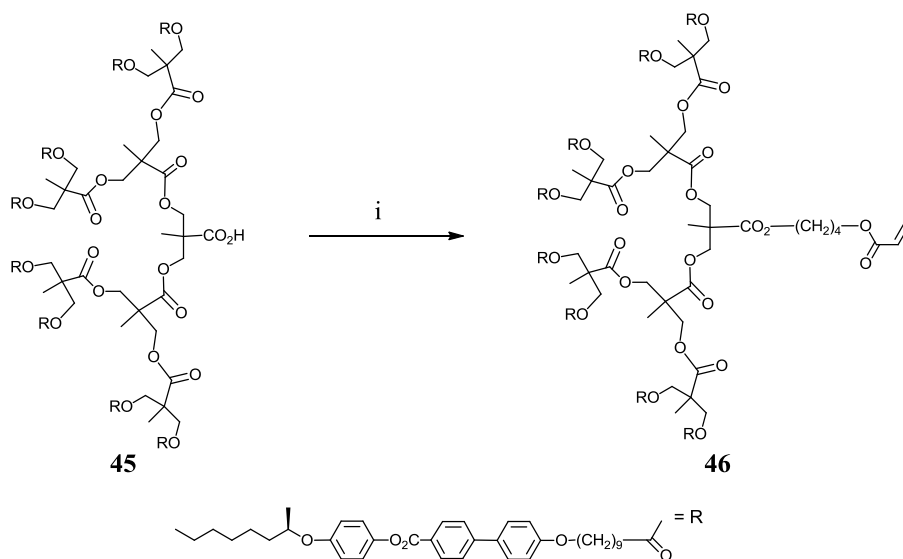
L'acrylate de 4-hydroxybutyle a été ajouté sur les dendrons poly(aliphatiques esters) de trois générations différents **41**, **43** et **45** pour fournir les oléfines du type II **42** (Schéma 4.13), **44** (Schéma 4.14) et **46** (Schéma 4.15).



**Schéma 4.13** i) Acrylate de 4-hydroxybutyl, DDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 77%.



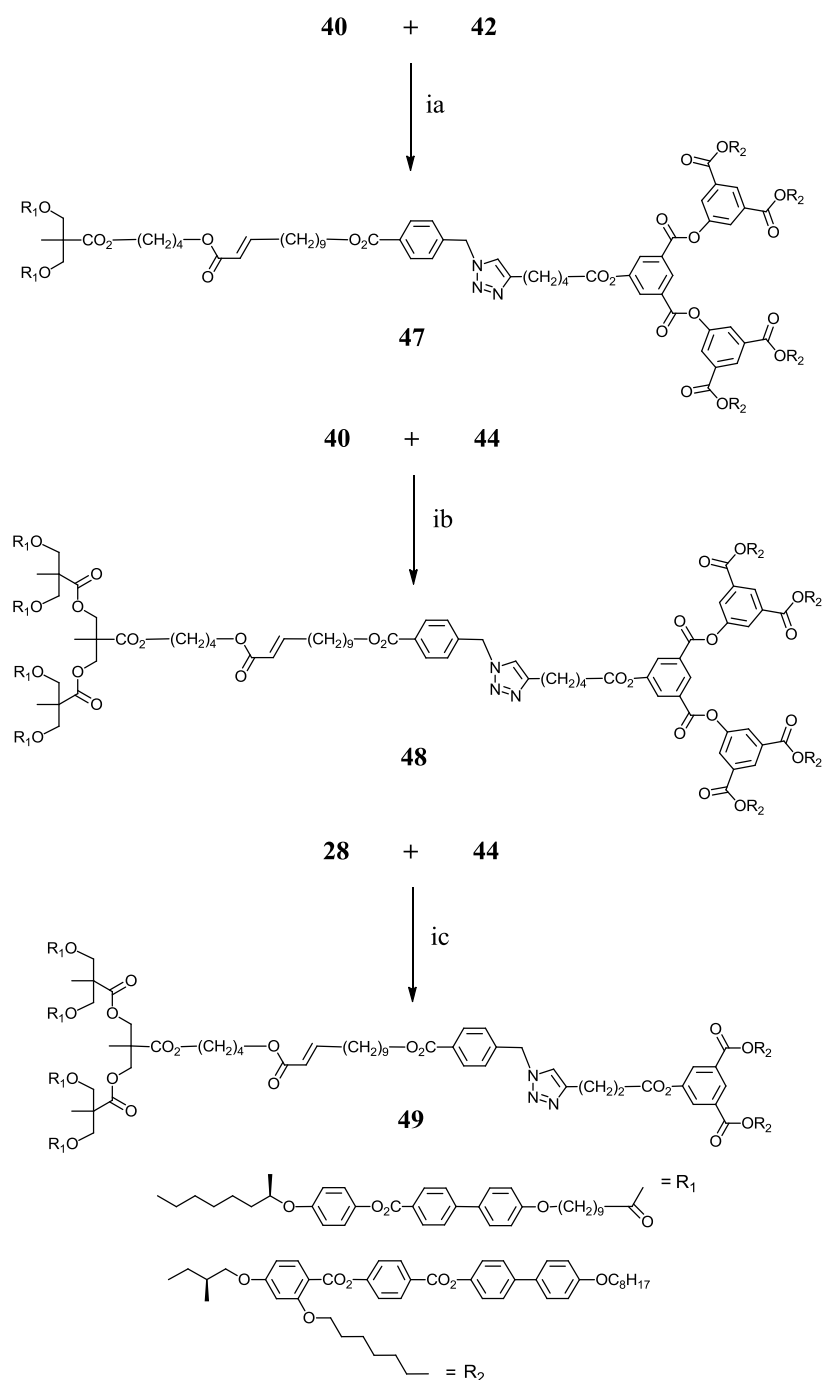
**Schéma 4.14** i) Acrylate de 4-hydroxybutyl, DDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 67%.



**Schéma 4.15** i) Acrylate de 4-hydroxybutyl, DDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 60%.

#### 4.3.4.3 Fonctionnalisation par métathèse croisée

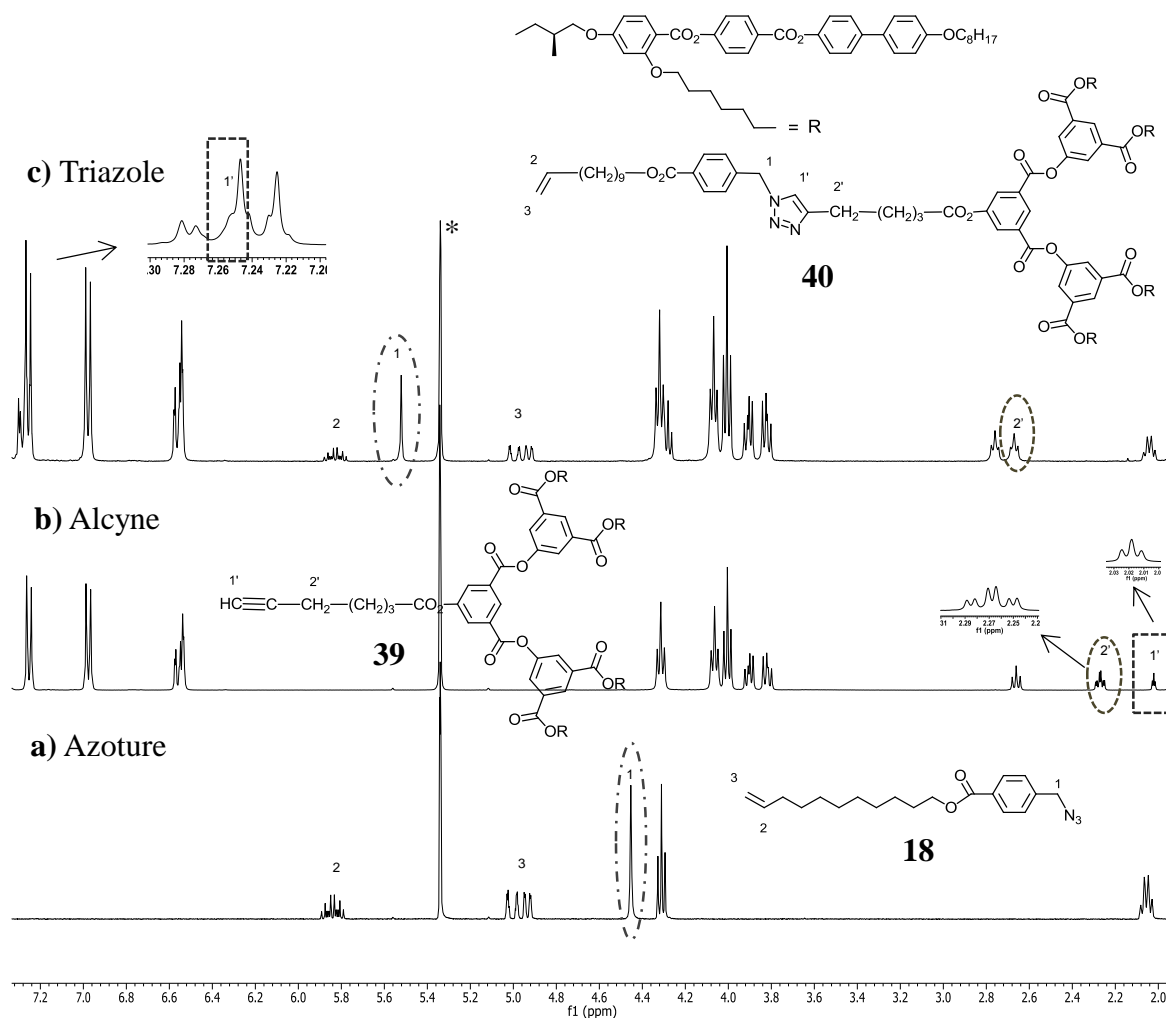
La métathèse croisée entre des dendrons chiraux donne les composés désirés. Le composé **47** est obtenu par combinaison entre le dendron poly(aryl ester) de deuxième génération et le dendron de première génération. Le composé **48** comprend les dendrons chiraux de deuxième génération. La combinaison du dendrons poly(aryl ester) de première génération et du dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération donne le composé **49** (Schéma 4.16).



**Schéma 4.16** i) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 18h. a. 57% et b. 45% ; c. 64%.

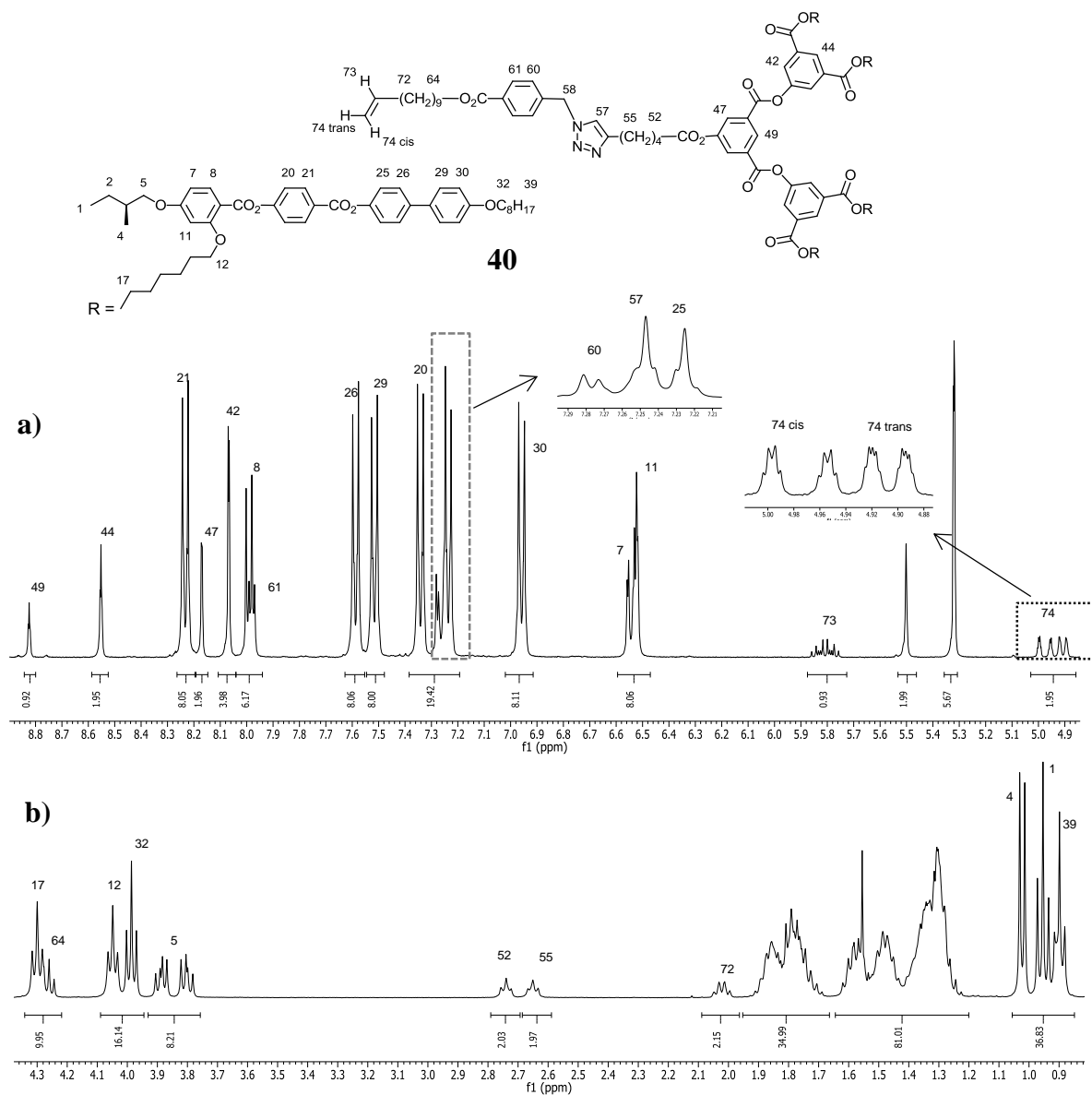
La réaction de métathèse entre l'oléfine du type II du dendron poly(aliphatique ester) de troisième génération **46** et l'oléfine du type I du dendron poly(aryl ester) de deuxième génération contenant le noyau triazole **40** a été testée (Schéma 4.17). Malheureusement, cette réaction ne nous a pas permis d'obtenir le produit désiré. La RMN montre que le composé **46** a perdu la double liaison terminale dans la réaction de métathèse croisée.





**Figure 4.5** Spectre RMN- $^1\text{H}$  : a) précurseur azoture **18**, b) dendron alcyne **39**, c) intermédiaire triazole **40**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

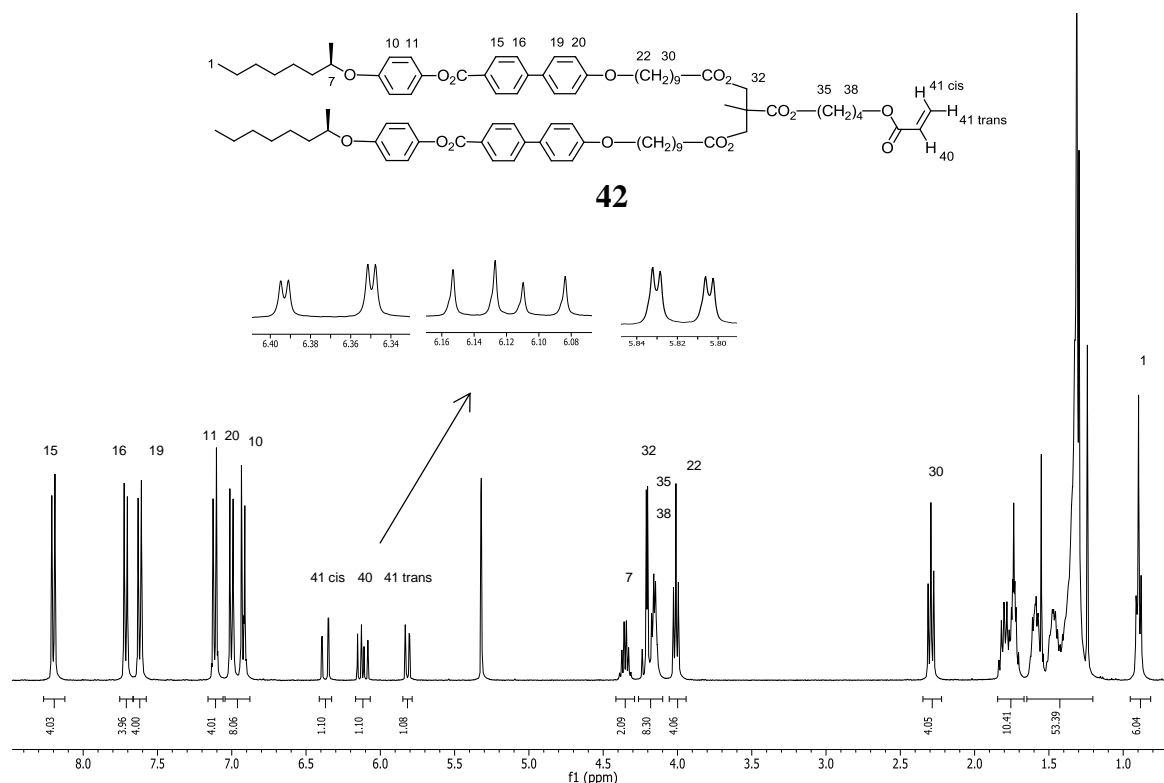
Le spectre de RMN- $^1\text{H}$  du composé **40** est présenté sur la figure 4.6 comme exemple d'oléfine du type I contenant un noyau triazole. Les protons de l'oléfine sont tous différenciables suivant les constantes de couplage observées. Le proton oléfinique 73 présente une résonance sous la forme de ddt à 5,80 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,0$  Hz ;  $^3J_{\text{cis}} = 10,2$  Hz et  $^3J = 6,7$  Hz). Les signaux apparaissent sous la forme de ddt à 4,98 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,1$  Hz ;  $^2J_{\text{gem}} = 3,7$  Hz et  $^4J = 1,8$  Hz) et à 4,91 ppm ( $^3J_{\text{cis}} = 10,2$  Hz ;  $^2J_{\text{gem}} = 2,4$  Hz et  $^4J = 1,3$  Hz) correspondant aux deux protons terminaux de la chaîne 74 *cis* et 74 *trans*, respectivement.



**Figure 4.6** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **40** : a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 8,9 à 4,9 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,4 à 0,8 ppm).

#### 4.4.1.2 RMN-<sup>1</sup>H des oléfines du type II

La figure 4.7 représente le spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'oléfine du type II **42**.

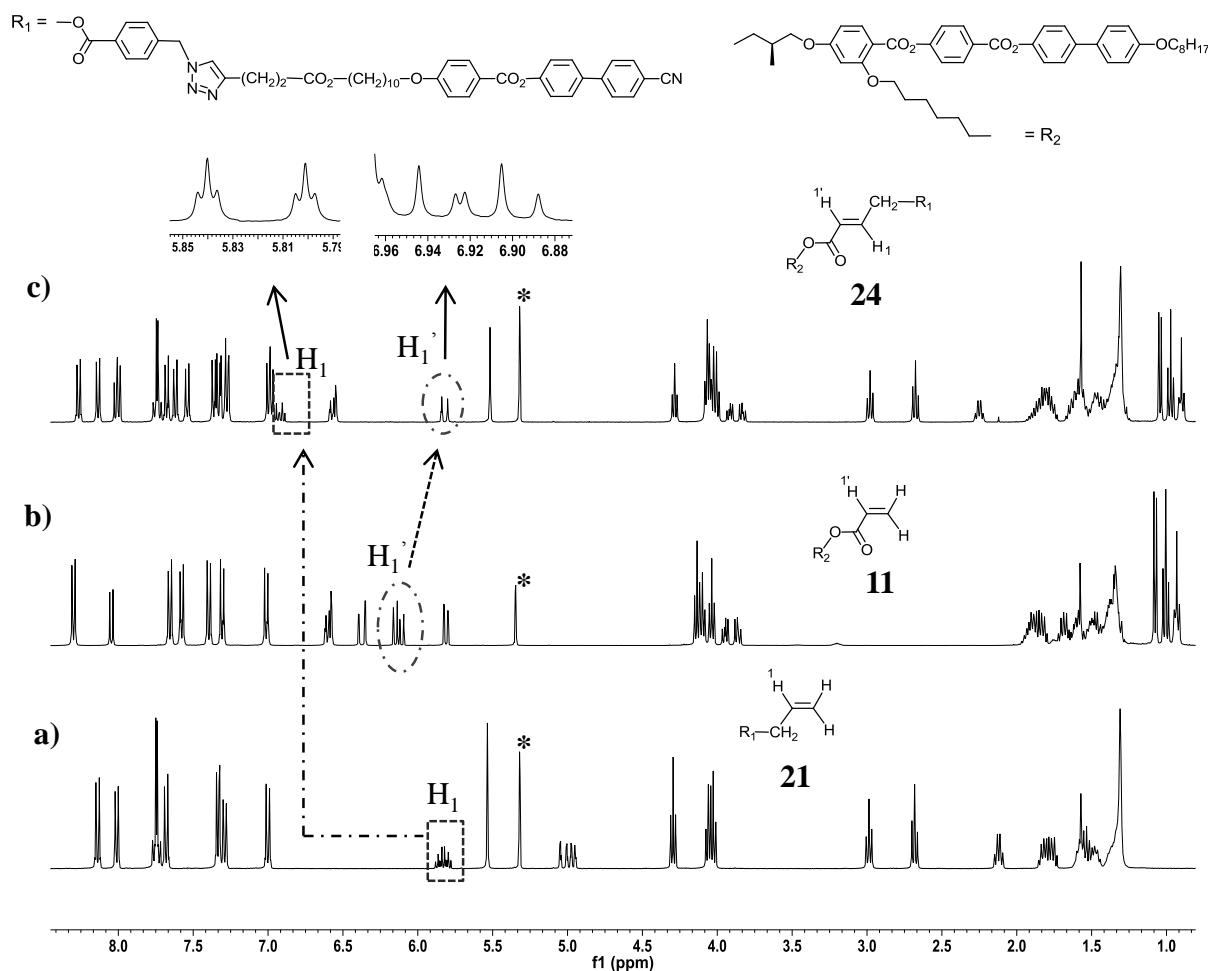


**Figure 4.7** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **42**.

Les protons de la partie du dendron sont caractérisés comme ceux du dendron précurseur. Les protons oléfiniques sont tous différenciables suivant les constantes de couplage. Le proton 40 présente une résonance sous la forme de dd à 6,12 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,4$  Hz et  $^3J_{\text{cis}} = 10,4$  Hz). Les signaux apparaissent sous la forme de dd à 6,37 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,4$  Hz et  $^2J_{\text{gem}} = 1,6$  Hz) et à 5,81 ppm ( $^3J_{\text{cis}} = 10,4$  Hz et  $^2J_{\text{gem}} = 1,6$  Hz) correspondant aux protons oléfiniques 41 *cis* et 41 *trans*, respectivement. Nous observons deux triplets superposés à 4,20 qui correspondent aux protons 35 et 38.

#### 4.4.1.3 RMN-<sup>1</sup>H des composés synthétisés par la combinaison de la réaction click et de la métathèse croisée

Les spectres RMN-<sup>1</sup>H des composés **11**, **21** et **24** sont présentés à la figure 4.8. Les signaux des protons du composé **25** sont la combinaison de ceux des composés **11** et **21** à l'exception des protons oléfiniques. La multiplicité des signaux est bien définie et permet d'attribuer les protons oléfiniques du composé **24**. Le doublet de triplet à 6,92 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz et  $^3J = 6,9$  Hz) correspond au proton H1. Le proton H1' apparaît sous forme dt à 5,82 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz et  $^4J = 1,6$  Hz). On observe la formation de la double liaison centrale à partir des oléfines terminales : Le proton H1 de l'oléfine du type I **21** et le proton H1' de l'oléfine du type II **11** sont déplacés à 1,10 ppm et 0,55 ppm, respectivement.

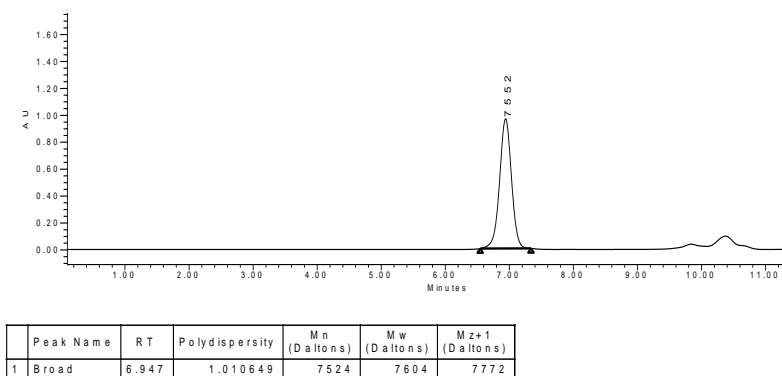


**Figure 4.8** Spectre RMN- $^1\text{H}$  : a) oléfine du type I **21**, b) oléfine du type II **11**, c) composé **24**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

#### 4.4.2 Analyses par GPC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des produits synthétisés ont été déterminés par GPC. Ces données sont regroupées dans l'annexe III.

Le chromatogramme GPC du composé **47** est représenté comme exemple dans la figure 4.9. L'indice de polydispersité est très proche de l'unité ce qui confirme la pureté du composé.



**Figure 4.9** Chromatogramme GPC (détecteur UV) du composé **47**.

## 4.5 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues.

### 4.5.1 Les propriétés mésomorphes des composés contenant des mésogènes

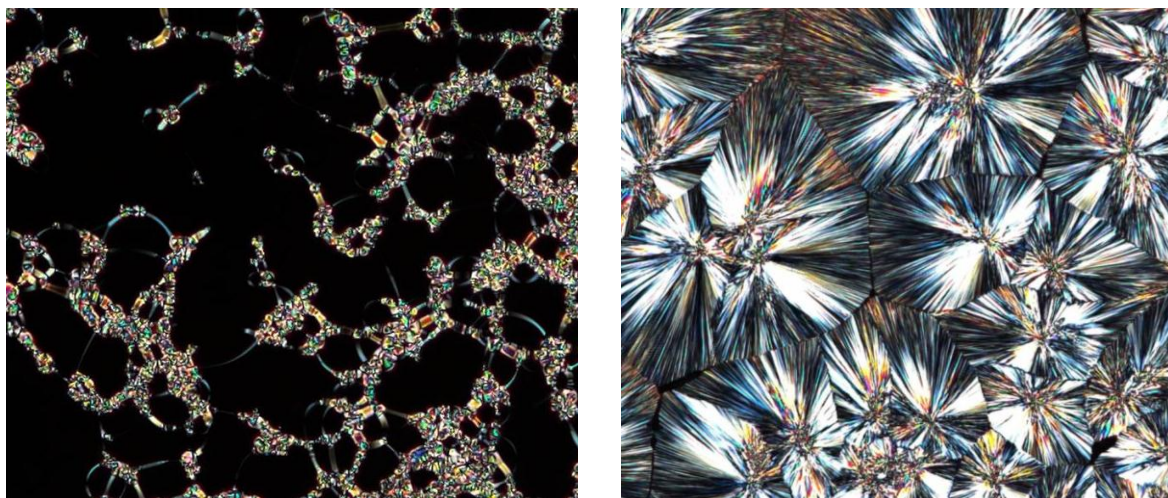
Les températures et enthalpies de transitions sont indiquées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1** Températures et enthalpies de transitions.

Composé	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>15</b>	-	Cr → SmA	73	51,3
		SmA → N	167	0,6
		N → I	172	0,4
<b>16</b>	-	Cr → I	93	65,4
		(SmA → I) <sup>c</sup>	87	1,67
<b>20</b>	-	Cr → I	104	93,4
<b>21</b>	-	Cr → I	84	49,2
		(SmA → N) <sup>c</sup>	83	
		(N → I) <sup>c</sup>	84	1,25 <sup>d</sup>
<b>22</b>	-	Cr → SmA	91	93,2
		SmA → N	146	1,53
		N → I	148	0,50
<b>23</b>	18	Cr → SmA	77	72,2
		SmA → N	156	1,24
		N → I	159	0,44
<b>24</b>	-	Cr → SmA*	28	5,03
		SmA* → N*	94	0,36
		N* → I	122	0,66
<b>25</b>	-	Cr → I	82	83,9

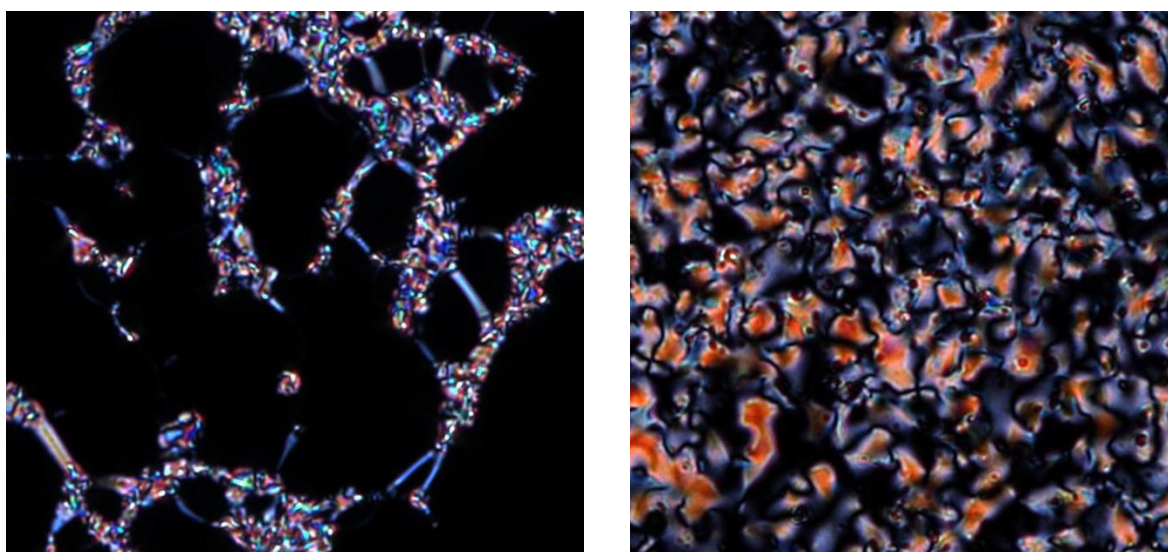
<sup>a</sup>T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup>SmA = phase smectique A, SmA\* = phase smectique A chirale, N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope, M = phase non-identifiée ; <sup>c</sup>Monotrope, premier refroidissement ; <sup>d</sup>Enthalpie totale. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire. Les transitions vitreuses T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

Le mésomorphisme du composé **15** a été décrit dans le cadre de thèse effectuée par Frein<sup>169</sup>. Cet alcyne présente une phase smectique A et une phase nématique.



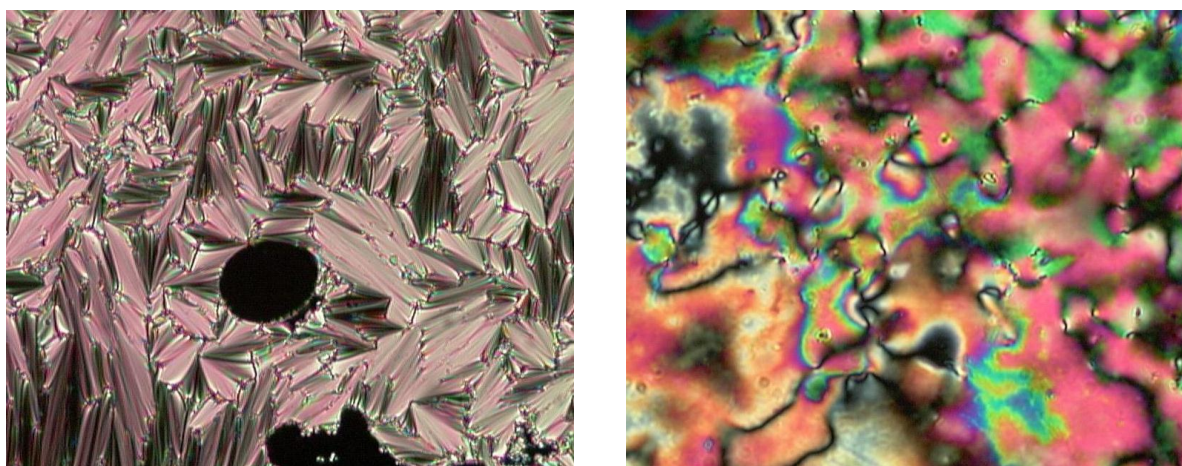
**Figure 4.10** Textures de la phase smectique A à 83°C (à gauche) et de la cristallisation à 72°C (à droite) du composé **16**.

Le composé **16** développe une phase smectique A monotrope sur une petite plage de température (Figure 4.10). Le composé **21** présente deux phases monotropes : une phase smectique A caractérisée par l'apparition de coniques focales et des zones homéotropes, et une phase nématique identifiée par l'apparition de la texture schlieren (Figure 4.11). Le composé **20** ne présente pas de propriétés liquides-cristallines en raison de la longue chaîne aliphatique de la partie flexible. On remarque que la température d'isotropisation des intermédiaires triazole contenant le groupe d'oléfine terminal est plus basse que celle de l'alcyne correspondant **15**.

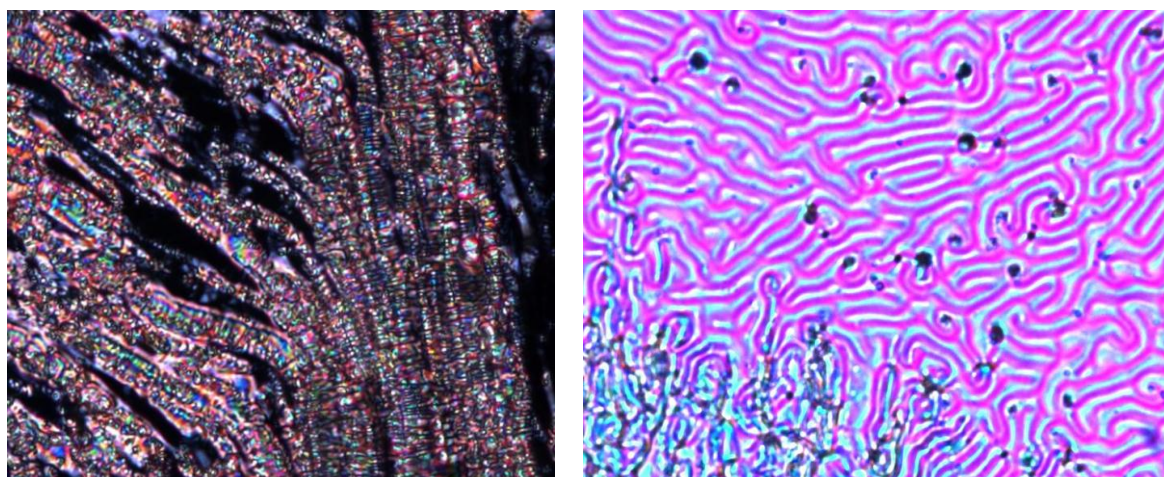


**Figure 4.11** Textures de la phase smectique A à 78°C (à gauche) et de la phase nématique à 83°C (à droite) du composé **21**.

Les produits **22**, **23** et **24** montrent des comportements mésomorphes énantiotropes sur une grande plage de température. Les composés **22** et **23** présentent des phases liquides-cristallines en accord avec la nature du mésogène cyanobiphényle. La phase smectique A est caractérisée par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes et la phase nématique est caractérisée par l'apparition de la texture schlieren (Figures 4.12 et 4.13). Il faut noter que la température d'isotropisation de **22** est plus basse que celle de **23**. La raison est la différence de la longueur de la chaîne aliphatique ( $n = 9$  pour **22** et  $n = 4$  pour **23**) reliant les deux mésogènes. Le composé **24** présente une phase smectique A chirale caractérisée par la présence de coniques focales et des zones homéotropes, et une phase nématique chirale caractérisée par la formation d'une texture « fingerprint » (Figure 4.13).



**Figure 4.12** Textures de la phase smectique A à 151°C (à gauche) et de la phase nématique à 158°C (à droite) du composé **23**.



**Figure 4.13** Textures de la phase smectique A chirale à 87°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 98°C (à droite) du composé **24**.

Le composé **25** ne présente pas de propriétés mésomorphes. Ce résultat peut être expliqué par la structure de ce composé qui possède seulement un mésogène comparé aux composés **22**, **23** et **24**.

#### 4.5.2 Propriétés mésomorphes de composés contenant des dendrons de première génération

Les températures et enthalpies de transitions sont indiquées dans le tableau 4.2.

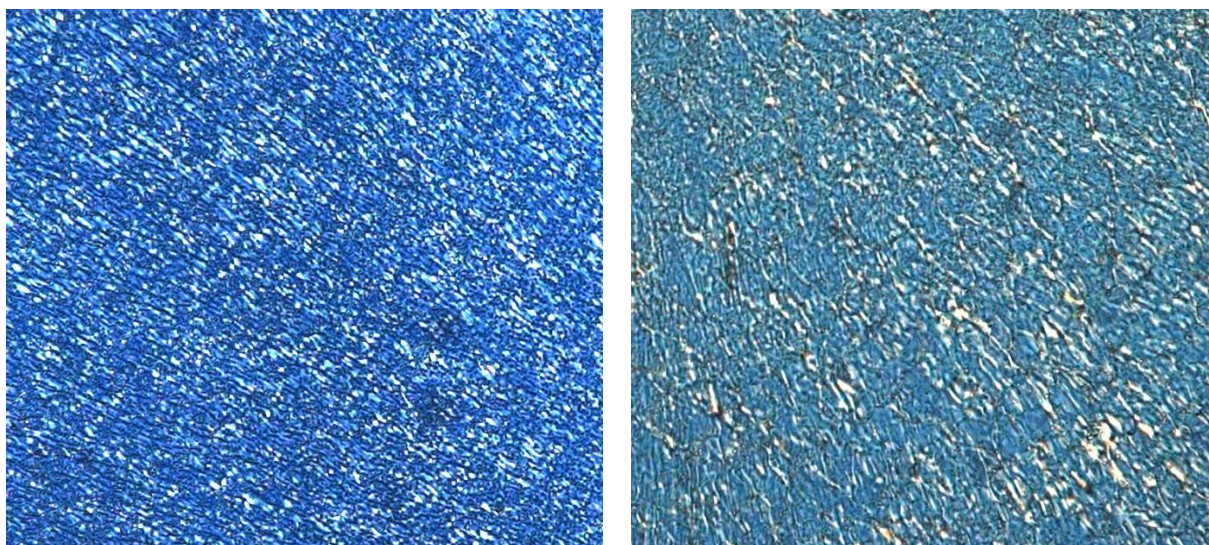
Tableau 4.2 Températures et enthalpies de transitions.

Composé	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>27</b>	16	N* → I	109	0,99
<b>28</b>	-	M → I	65	0,34
<b>30</b>	-	Cr → SmA	59	0,10
		SmA → N	185	0,40
		N → I	201	1,80
<b>31</b>	20	SmA → N	132	0,87
		N → I	137	0,57
<b>33</b>	8	N* → I	98	1,23
<b>35</b>	38	Cr → N	98 <sup>c</sup>	24,5
		N → Polymérisation		
<b>36</b>	34	Cr → SmA*	33	2,92
		SmA* → N*	120	0,41
		N* → I	140	1,90
<b>37</b>	29	Cr → SmA*	29	3,50
		SmA* → N*	78	0,31
		N* → I	129	1,66

<sup>a</sup>T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup>SmA = phase smectique A, SmA\* = phase smectique A chirale N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope, M = phase non-identifiée ; <sup>c</sup>Premier chauffage.

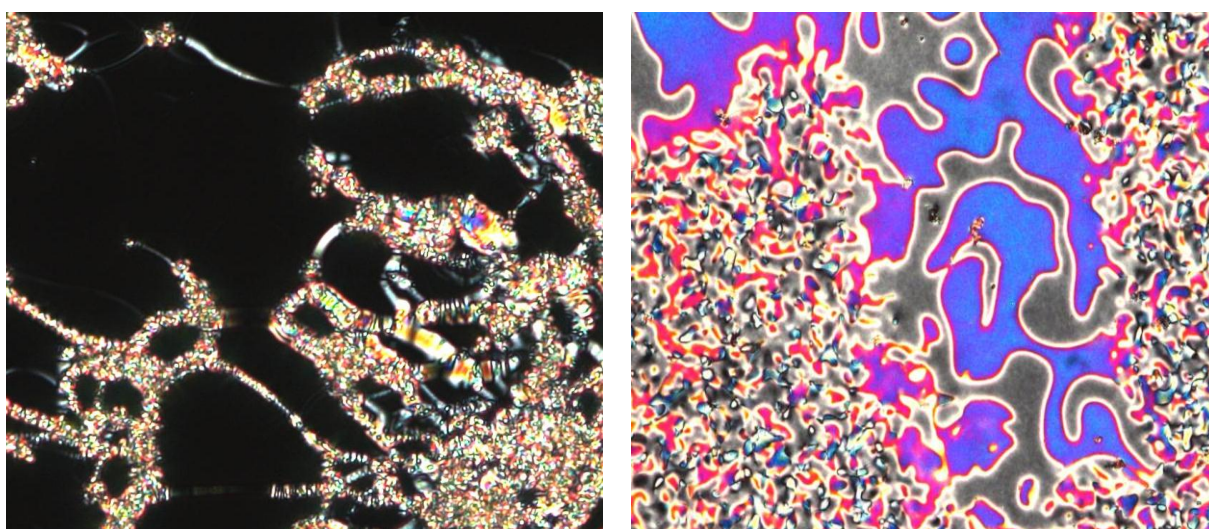
Les composés **27**, **28** et **33** sont des dérivés du dendron poly(aryl ester) nématique chirale de première génération. L'alcyne **27** et l'oléfine du type II **33** présentent une phase nématique chirale caractérisée par l'apparition de la texture plane de Grandjean (Figure 4.14). L'oléfine du type I contenant un noyau triazole **28** possède une phase non-identifiée. De plus, sa

température d'isotropisation est diminuée de 44°C comparée à celle de l'alcyne correspondant. Dans ce cas, il semble que la présence d'un noyau triazole ainsi que la nouvelle chaîne aliphatique perturbe la formation de la phase nématique chirale.



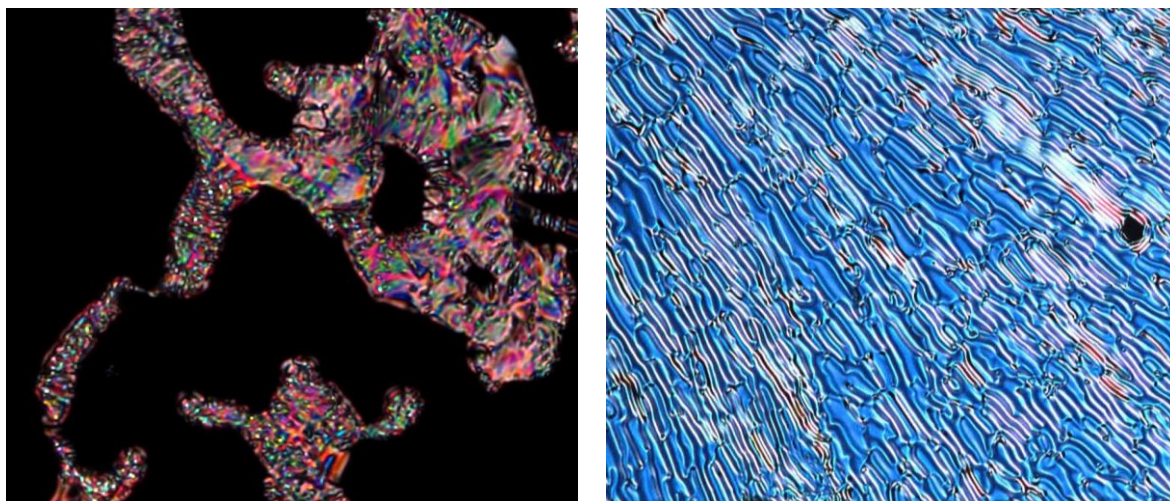
**Figure 4.14** Textures de la phase nématique chirale du composé **27** à 90°C (à gauche) et à 96°C du composé **33** (à droite).

Les composés **30**, **31** et **35** sont des dérivés de dendron cyanobiphényle de première génération. L'alcyne **30** présente une phase smectique A et une phase nématique en accord avec la nature du dendron cyanobiphényle<sup>146</sup>. L'oléfine du type I contenant un noyau triazole **31** développe une phase smectique A et une phase nématique représentées dans la figure 4.15. L'oléfine du type II **35** présente une phase nématique; ce composé polymérise facilement lors du chauffage.

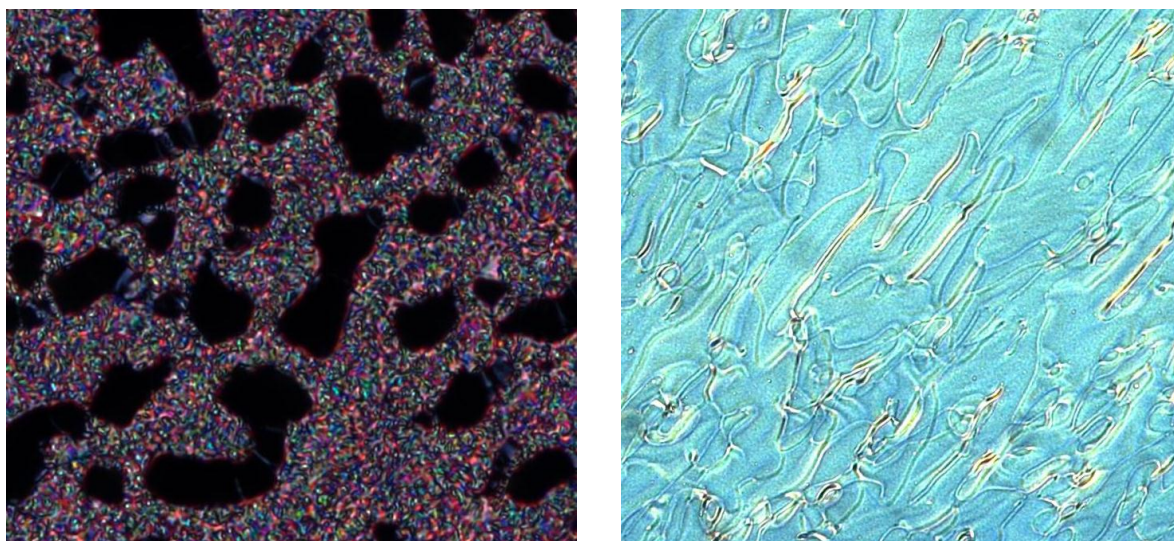


**Figure 4.15** Textures de la phase smectique A à 117°C (à gauche) et de la phase nématique à 132°C (à droite) du composé **31**.

Les composés obtenus par la combinaison de la réaction click et de la métathèse croisée **36** et **37** présentent des propriétés mésomorphes en accord avec les deux dendrons constitutifs de base. Le dendrimère **36** développe une phase smectique chirale A caractérisée par la présence de coniques focales et des zones homéotropes, et une phase nématique chirale caractérisée par la formation d'une texture « fingerprint » (Figure 4.16). Le composé **37** présente une phase smectique chirale A identifiable par la formation de coniques focales et des zones homéotropes, et une phase nématique chirale identifiable par l'apparition d'une texture « oily streaks » (Figure 4.17).

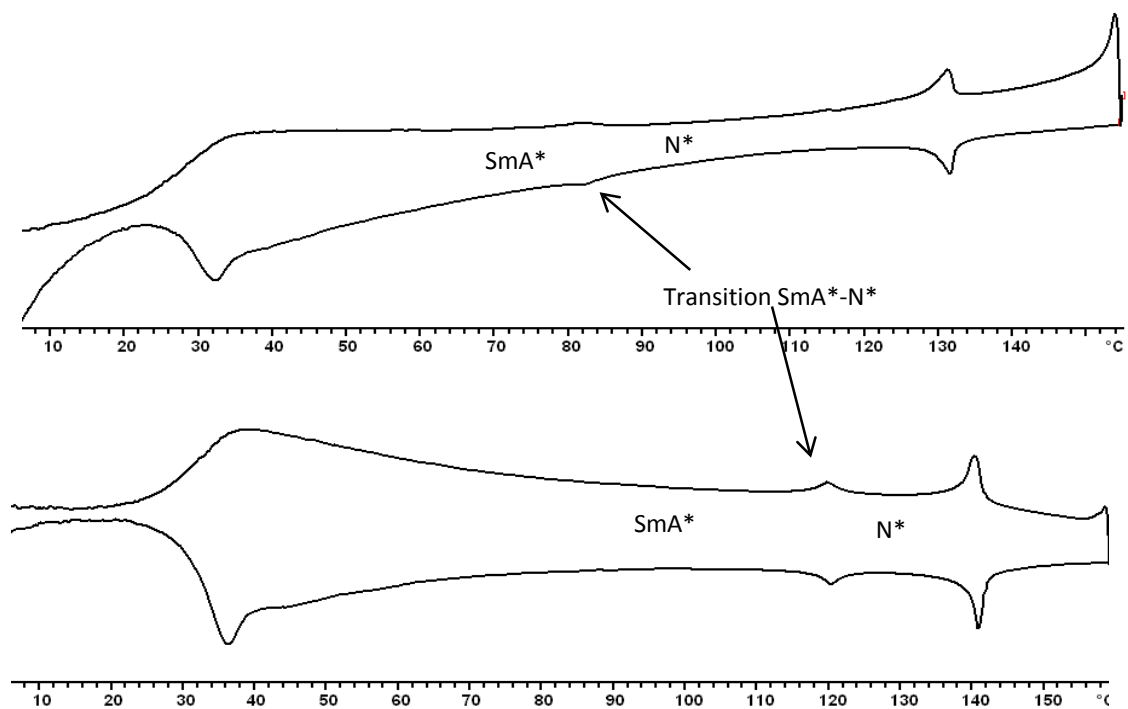


**Figure 4.16** Textures de la phase smectique A chirale à 77°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 132°C (à droite) du composé **36**.



**Figure 4.17** Textures de la phase smectique A chirale à 68°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 123°C (à droite) du composé **37**.

Par DSC, les composés **36** et **37** montrent une température de transition vitreuse à environ 33°C et 29°C, respectivement, et une température d'isotropisation à 140°C et 129°C, respectivement (Figure 4.18). Ces résultats montrent que leurs comportements mésomorphes sont similaires et la permutation entre le dendron chirale et le dendron cyanobiphényle de première génération n'influence pas beaucoup sur les propriétés liquides-cristallines des deux composés.



**Figure 4.18** Thermogrammes des composés **36** (en haut) et **37** (en bas).

### 4.5.3 Propriétés mésomorphes des composés contenant dendrons chiraux

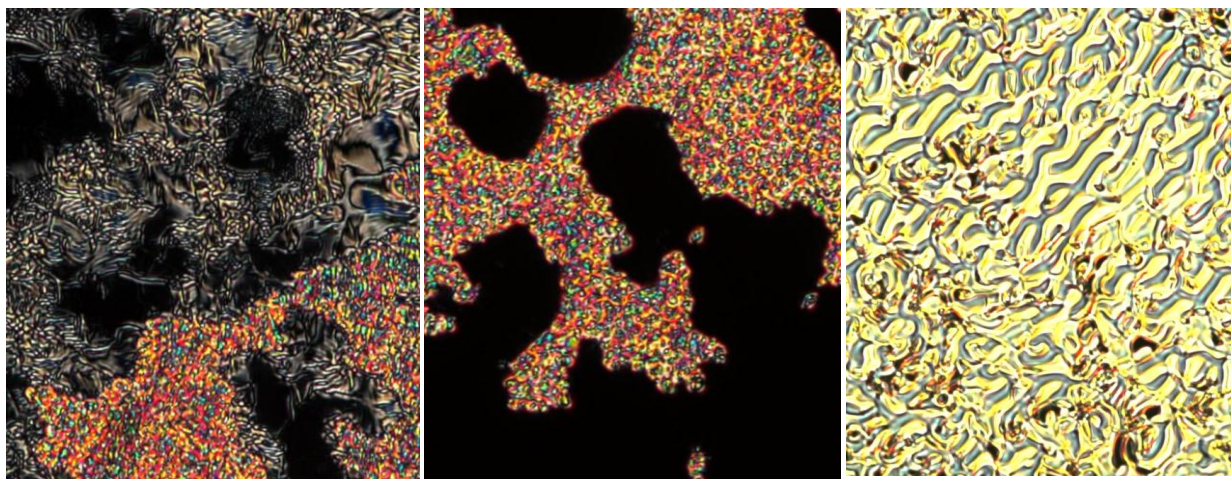
Les températures et enthalpies de transitions sont indiquées dans le tableau 4.3.

**Tableau 4.3** Températures et enthalpies de transitions.

Composé	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>39</b>	37	N* → I	95	1,27
<b>40</b>	32	N* → I	76	0,16
<b>42</b>	-	Cr → SmC*	53	33,98
		SmC* → SmA*	82	1,40
		(SmA* → N*) <sup>d</sup>	88 <sup>f</sup>	
		SmA* → I	89	3,08
<b>44</b>	21	Cr → SmC*	54	33,8
		SmC* → I	114	17,2
<b>46</b>	-	Cr → SmC*	54	30,0
		SmC* → I	129	30,5
<b>47</b>	28	N* → I	82	2,01
<b>48</b>	28	N* → I	91	2,22
		SmC* → SmA*	46	0,15
<b>49</b>	19	SmA* → N*	87	0,47
		N* → I	99	3,47

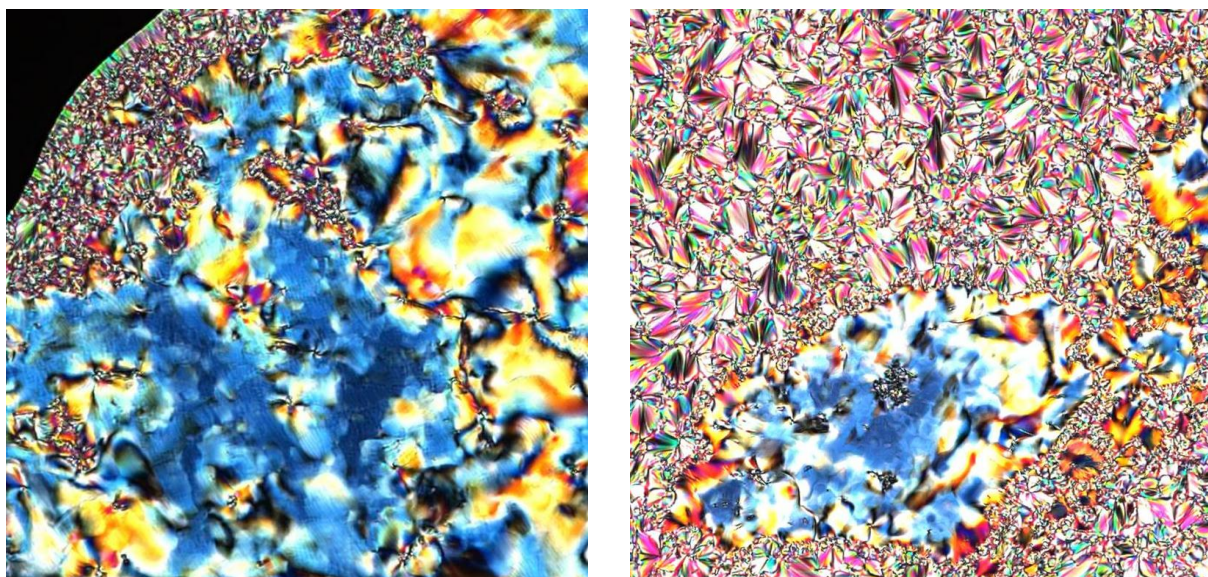
<sup>a</sup>T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup>SmA\* = phase smectique A chirale, SmC\* = phase smectique C chirale, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope, M = phase non-identifiée ; <sup>c</sup>Premier chauffage ; <sup>d</sup>Observé par POM ; <sup>e</sup>Enthalpie totale ; <sup>f</sup>Monotrope, premier refroidissement.

Les dérivés du dendron poly(aryl ester) de deuxième génération **39** et **40** présentent une phase nématique chirale. Tous les dérivés des dendrons poly(aliphatiques esters) **42**, **44** et **46** présentent une phase smectique C chirale. L'oléfine du type II dérivée du dendron de Hult de première génération **42** présente en plus une phase smectique A énantiotrope et une phase nématique chirale monotrope (Figure 4.19).



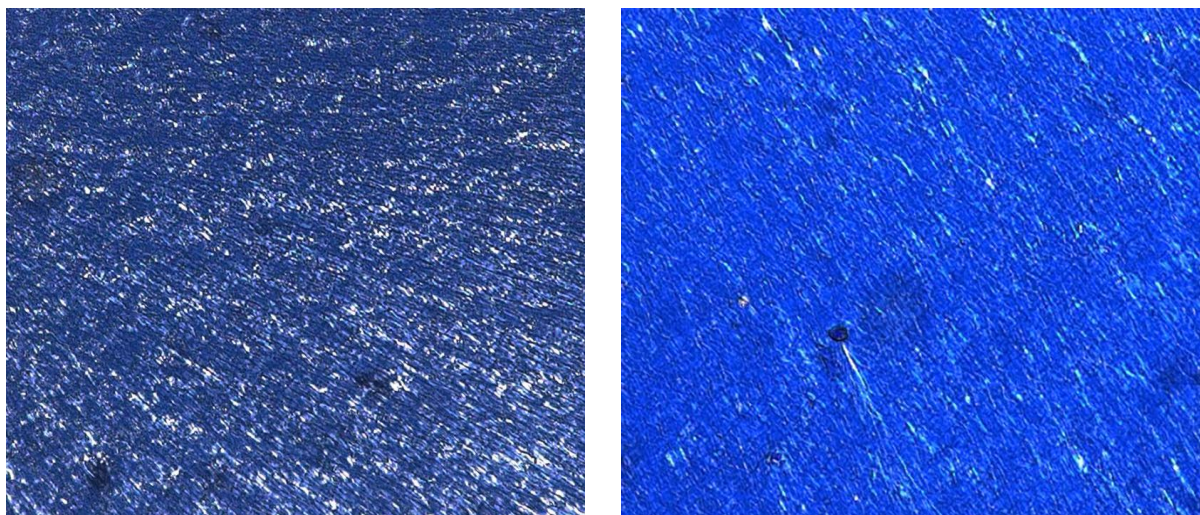
**Figure 4.19** Textures de la phase smectique C chirale à 83°C (à gauche), de la phase smectique A à 86°C (au milieu) et de la phase nématique chirale à 87°C (à droite) de **42**.

La figure 4.20 représente les phases smectiques C chirales de **44** et de **46**. Ces phases sont identifiées par la présence de coniques focales brisées et d'une texture schlieren.



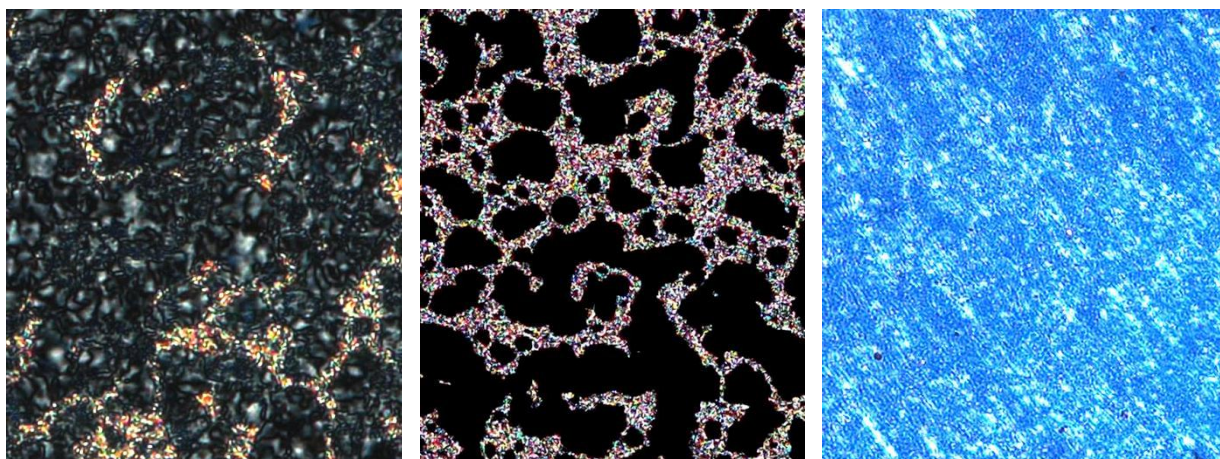
**Figure 4.20** Textures de la phase smectique C chirale du composé **44** à 112°C (à gauche) et du composé **46** à 104°C (à droite).

Les composés **47** et **48** présentent tous une phase nématique chirale caractérisée par la formation de la texture plane de Grandjean (Figure 4.21). Cette observation est principalement due à la présence du mésogène branché latéralement. Le greffage d'un dendron poly(aryl ester) de deuxième génération avec un dendron poly(aliphatique ester) de première ou deuxième génération ne forme qu'une phase nématique. Par contre, le composé **49** portant un poly(aryl ester) de première génération et un dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération présente des phases smectiques chirales ainsi qu'une phase nématique chirale.



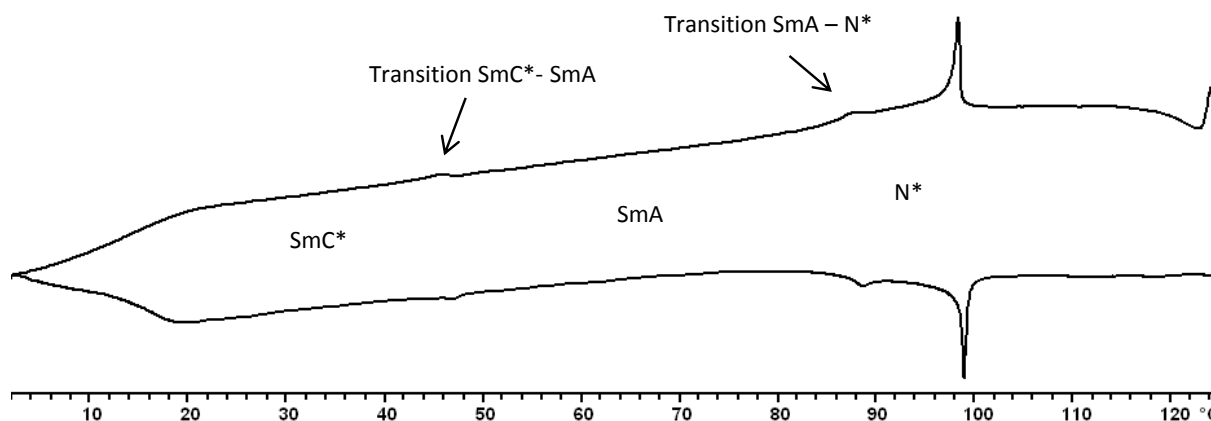
**Figure 4.21** Textures de la phase nématique chirale du composé **47** à 76°C (à gauche) et du composé **48** à 75°C (à droite).

Le composé **49** développe trois phases : une phase smectique C chirale, une phase smectique A chirale et une phase nématique chirale. La phase nématique chirale est identifiée par l'apparition de la texture plane de Grandjean, la phase smectique A chirale est caractérisée par la présence de coniques focales et des zones homéotropes et la phase smectique C chirale est identifiée par la formation d'une texture schlieren dans les zones homéotropes de la phase smectique A (Figure 4.22).



**Figure 4.22** Textures de la phase smectique C chirale à 37°C (à gauche), de la phase smectique A chirale à 57°C (au milieu) et de la phase nématique chirale à 87°C (à droite) du composé **49**.

Les transitions de phases du composé **49** ont été déterminées par DSC (Figure 4.23).



**Figure 4.23** Thermogramme du composé **49**.

En résumé :

- ✓ Tous les alcynes et toutes les oléfines du type II présentent des propriétés mésomorphes en accord avec la nature du mésogène et du dendron correspondants.
- ✓ La température d'isotropisation des intermédiaires triazole contenant le groupe d'oléfine du type I est plus basse que celle de l'alcyne correspondant. La présence d'un noyau triazole ainsi que le nouveau comportement flexible à partir du précurseur **21** perd les propriétés mésomorphes du composé **23** ou perturbe la formation d'une phase nématique chirale du composé **28**.
- ✓ Les composé obtenus par la combinaison de la réaction click et de métathèse croisée présentent des propriétés liquides-cristallines en accord avec les deux dendrimères constitutifs.

## 4.6 Conclusion

La combinaison de la réaction click et de la métathèse croisée nous a permis de synthétiser des nouveaux matériaux liquides-cristallins contenant des dendrons de nature différente. L'étude des propriétés mésomorphes de ces composés a montré que cette combinaison est une nouvelle méthodologie efficace pour élaborer des dendrimères liquides-cristallin du type Janus.

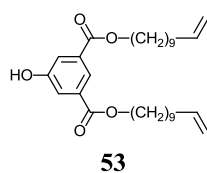
De plus, l'influence des dendrons chiraux sur le mésomorphisme a été étudiée. Les composés contenant un dendron poly(aryl ester) de génération supérieure ou égale à celle du dendron poly(aliphatique ester) développent une phase nématique chirale. Le mésomorphisme est de ce fait imposé par le dendron poly(aryl ester). Par contre, lorsque le dendron poly(aryl ester) est de génération inférieure à celle du dendron poly(aliphatique ester), des phases smectiques sont observées. Le dendron poly(aliphatique ester) impose son mésomorphisme.

## **5 Synthèses et caractérisations de dendrons liquides-cristallins par une double réaction de métathèse croisée**

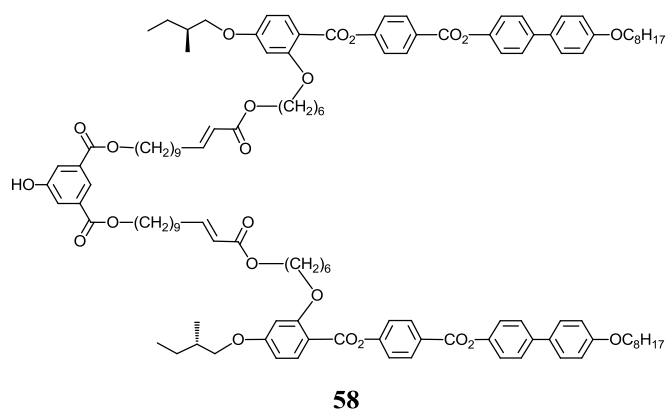
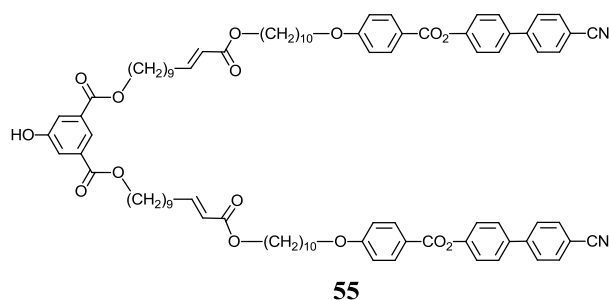


## 5.1 Introduction

L'objectif de cette partie du travail est de synthétiser des dendrons par une double réaction de métathèse croisée. La croissance de la génération du dendron est basée sur une méthode convergente. Pour cela, nous avons d'abord préparé un précurseur du type AB<sub>2</sub> contenant deux chaînes oléfiniques comme oléfine du type I (Figure 5.1). Le mésogène cyanobiphényle et le mésogène chiral ont été utilisés comme oléfines du type II. Des dendrons de première génération sont synthétisés (Figure 5.2). La réaction de métathèse croisée pour élaborer des dendrons de deuxième génération n'a pas donné les produits espérés.



**Figure 5.1** Précurseur du type AB<sub>2</sub>.

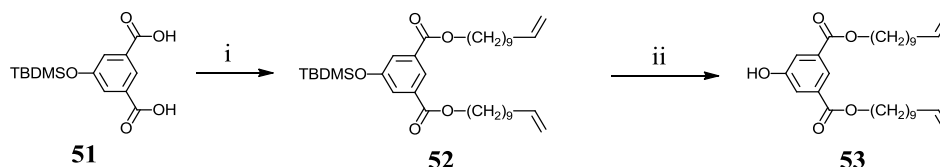


**Figure 5.2** Dendrons de première génération synthétisés par métathèse croisée.

## 5.2 Synthèses et caractérisations

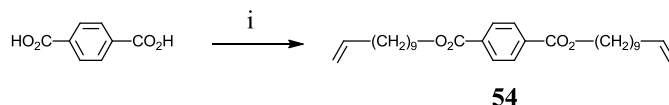
### 5.2.1 Synthèse des précurseurs

Le composé **52** est obtenu par estérification entre le diacide **51** et le 10-undécène-1-ol en présence de DCC et de DPTS. La déprotection de **52** avec  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  conduit au phénol **53** (Schéma 5.1). Ce dernier possède deux chaînes oléfiniques situées en position *meta* du noyau phénolique.



**Schéma 5.1** i) 10-undécène-1-ol, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 65% ; ii)  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 24h, 79%.

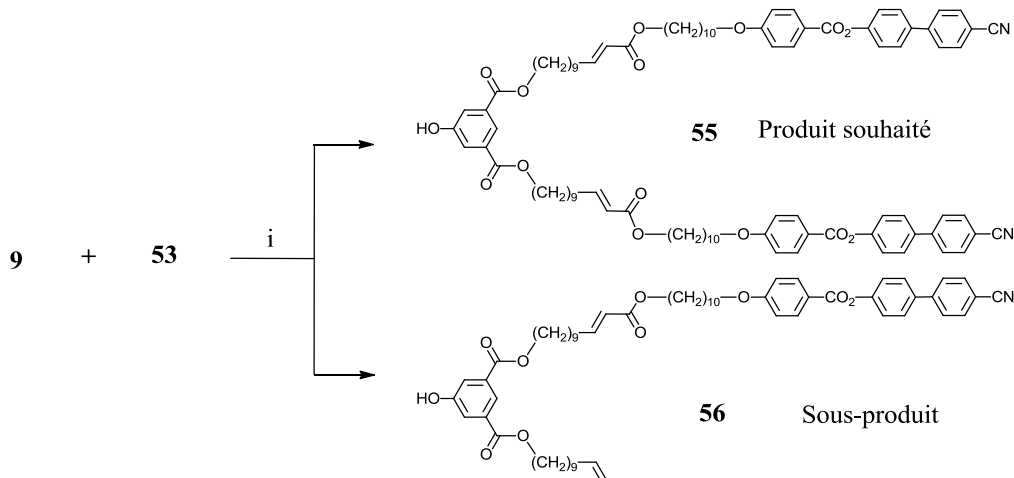
Une estérification entre l'acide téréphtalique et le 10-undécène-1-ol en présence de DCC et de DPTS donne le produit **54** possédant deux chaînes oléfiniques situées en position *para* du noyau phényle (Schéma 5.2).



**Schéma 5.2** 10-undécène-1-ol, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., 1 nuit, 75%.

### 5.2.2 Synthèse du dendron cyanobiphényle de première génération

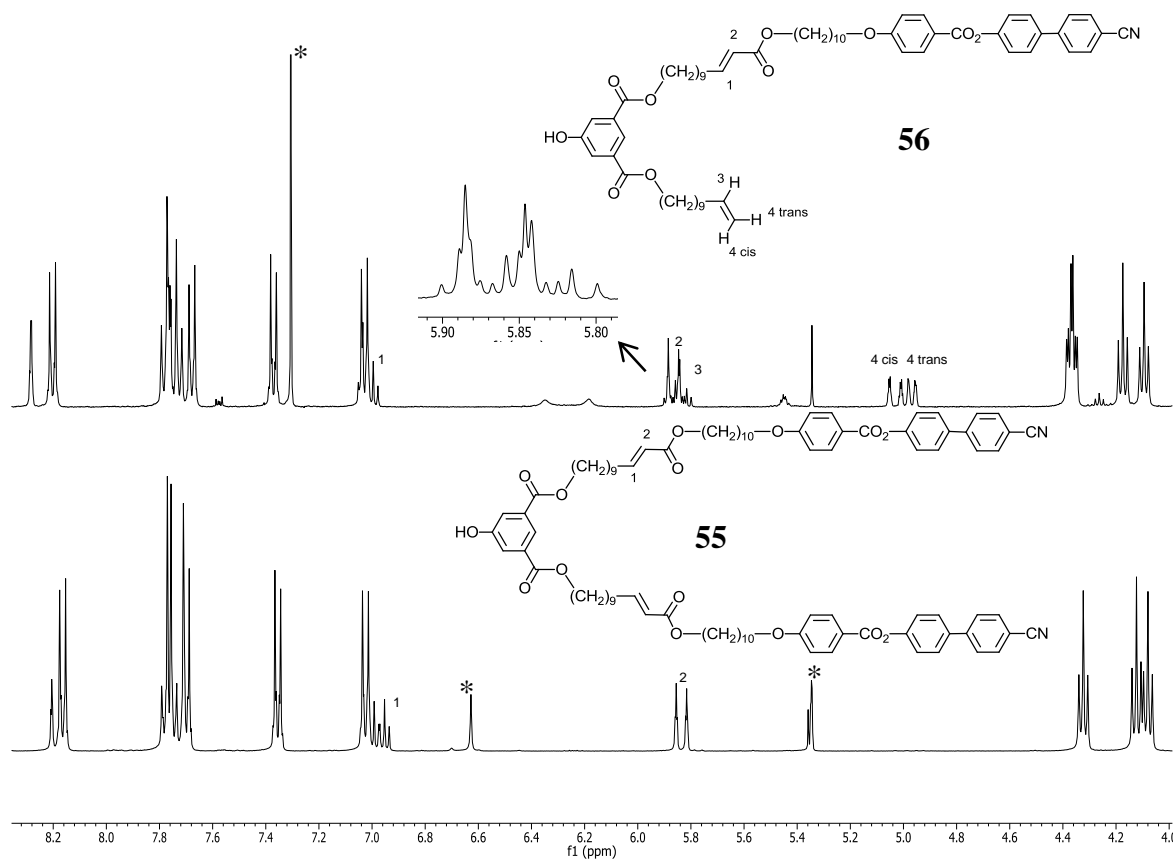
La réaction de métathèse croisée entre l'oléfine du type I **53** et l'oléfine du type II **9** (qui est décrite dans le chapitre 3) a été réalisée en présence du catalyseur de Grubbs II (Schéma 5.3).



**Schéma 5.3** i) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h ; **55** : 12% et **56** : 7%.

Le composé **56** est obtenu avec un rendement très faible (12%). De plus, le sous-produit **56** est également isolé avec un rendement d'environ 7%.

La structure des produits **55** et **56** est confirmée par RMN-<sup>1</sup>H (Figure 5.3). Le composé désiré **55** est identifié par les signaux des protons de la double liaison centrale 1 à 6,96 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,6 Hz et <sup>3</sup>J = 7,0 Hz) et 2 à 5,84 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,6 Hz et <sup>4</sup>J = 1,6 Hz). Le composé **56** est caractérisé par les signaux des protons de la double liaison centrale 1 à 6,94 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,6 Hz et <sup>3</sup>J = 7,0 Hz) et à 5,84 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,6 Hz et <sup>4</sup>J = 1,7 Hz), ainsi que ceux de la double liaison terminale. 3, 4 *cis* et 4 *trans* à 5,96, 5,04 et 4,97 ppm, respectivement. Le proton oléfinique 3 présente une résonance sous la forme de ddt à 5,85 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,0 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10,2 Hz et <sup>3</sup>J = 6,7 Hz). Les signaux apparaissent sous la forme de ddt à 5,02 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,1 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 3,6 Hz et <sup>4</sup>J = 1,6 Hz) et à 4,97 ppm (<sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 10,2 Hz ; <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 1,8 Hz et <sup>4</sup>J = 1,0 Hz) correspondant aux deux protons terminaux de la chaîne 4 *cis* et 4 *trans*, respectivement.



**Figure 5.3** Spectres RMN-<sup>1</sup>H dans la zone de 8,3 à 4,0 ppm du composé **55** et du composé **56**. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

La réaction de métathèse croisée est normalement réalisée avec l'oléfine du type II en excès (1,2 équivalent par rapport à l'oléfine du type I). Dans ce cas, nous avons utilisé l'oléfine du type II **9** en excès avec 1,2, 1,4 et 1,8 équivalent par rapport à l'oléfine du type I **53** dans le but d'améliorer le rendement du composé désiré **55** et pour diminuer la quantité du sous-

produit **56**. Mais les résultats obtenus montrent que l'utilisation de l'oléfine du type II en excès n'améliore pas le rendement de réaction.

Il est possible que cette réaction soit influencée par l'encombrement stérique. Cette hypothèse est vérifiée par l'utilisation du monomère **54** possédant deux chaînes oléfiniques situées en positions-1,4 du noyau phényle. La métathèse croisée entre le précurseur **54** et l'oléfine du type II **9** donne le produit **57** avec un rendement de 55% (Schéma 5.4).

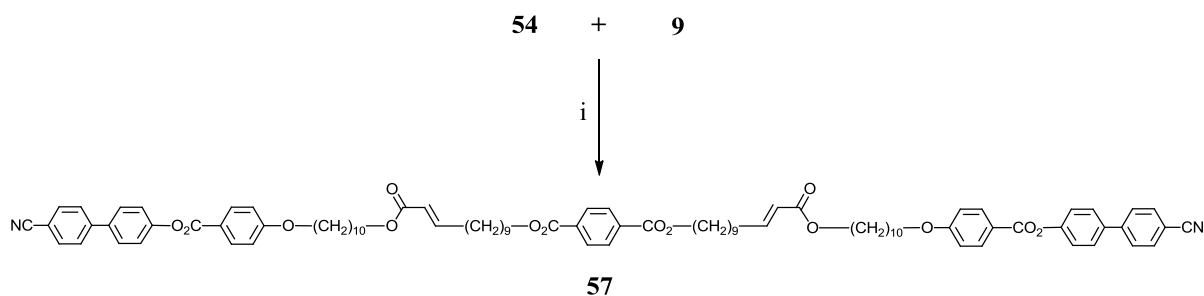


Schéma 5.4 Catalyseur de Grubbs II, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 40°C, 18h, 55%.

### 5.2.3 Synthèse d'un dendron chiral de première génération

La fonctionnalisation du mésogène chiral à chaîne latérale sur le monomère du type AB<sub>2</sub> **53** a été étudiée (Schéma 5.5). Dans les conditions de la métathèse croisée, la réaction entre le composé **53** et l'oléfine du type II **11** (qui est décrite dans le chapitre 3) aboutit au composé **58** avec un bon rendement (72%). Le changement de la structure du mésogène a amélioré le rendement de la réaction entre le monomère du type AB<sub>2</sub> et une oléfine du type II.

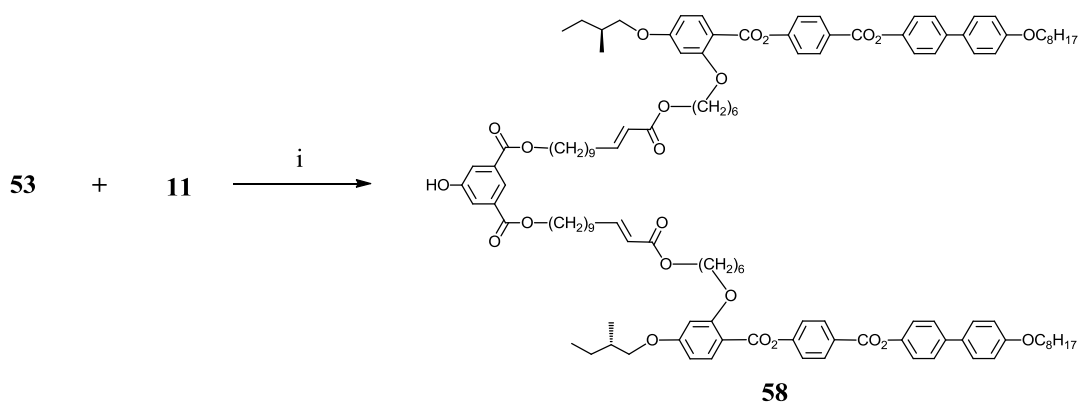
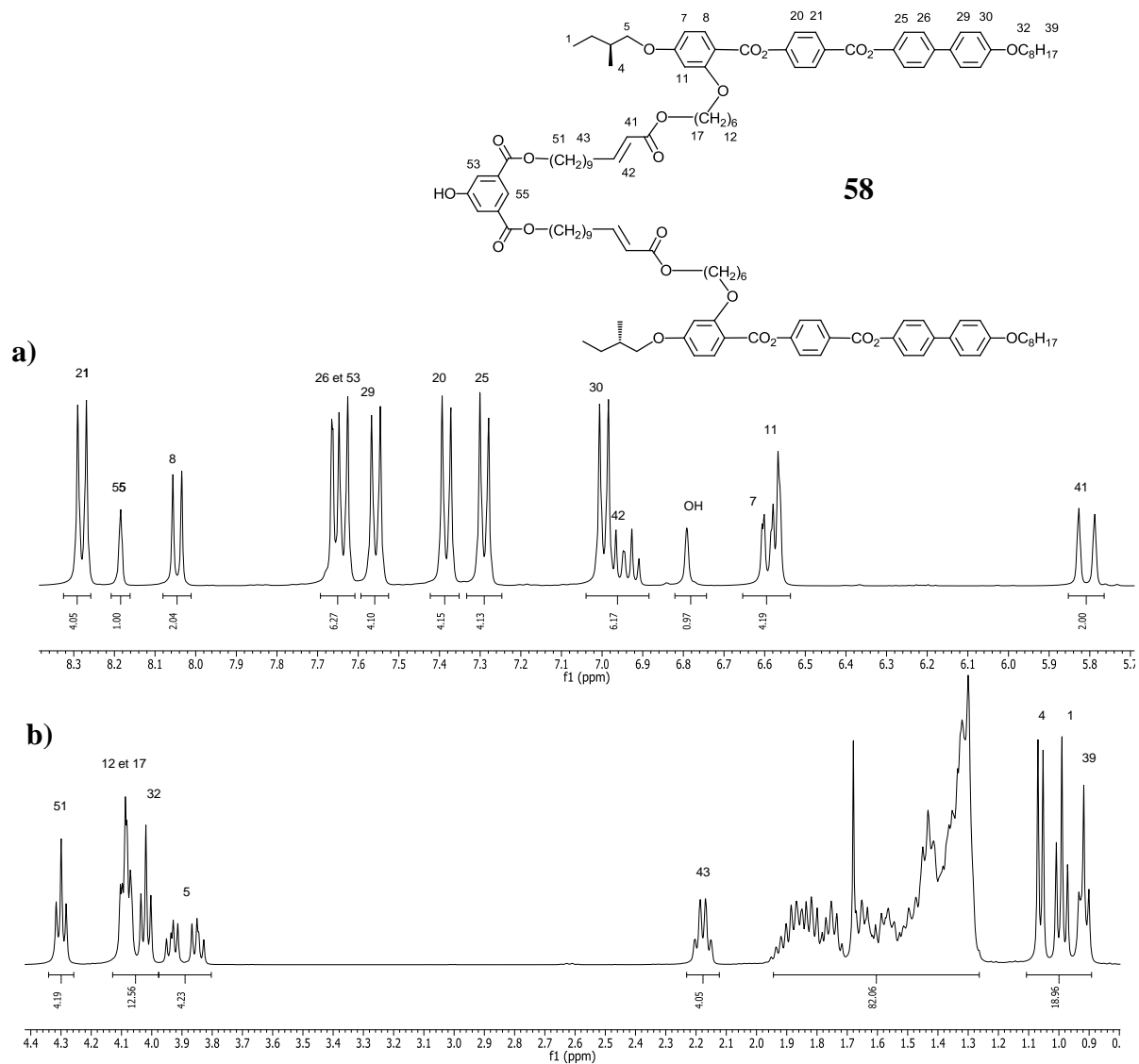


Schéma 5.5 i) Catalyseur de Grubbs II, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 40°C, 16h, 72%.

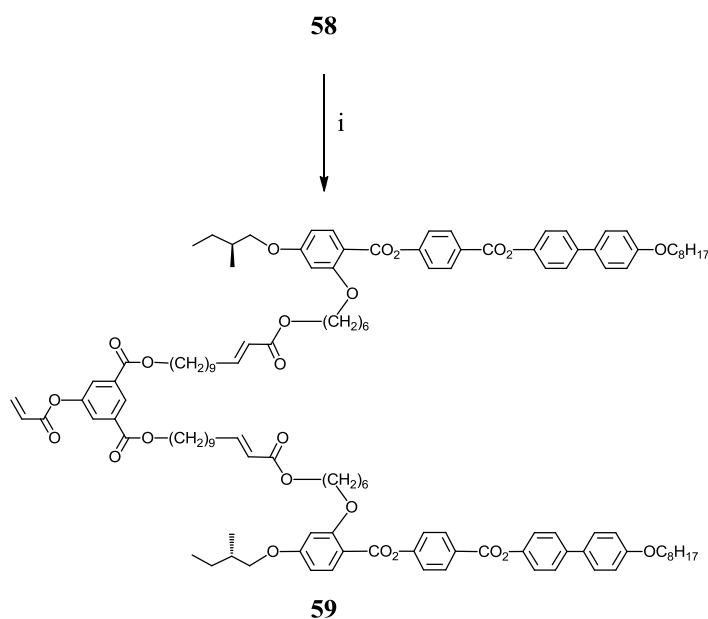
La figure 5.4 représente le spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **58**. Les protons de la partie du mésogène sont caractérisés comme ceux du mésogène correspondant. Les protons oléfiniques 42 et 41 apparaissent sous forme dt à 6,92 ppm (<sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,6 Hz et <sup>3</sup>J = 7,0 Hz) et 5,81 ppm, respectivement. Nous observons un quadruplet pour les protons 43 à 2,06 ppm et un triplet à 4,19 ppm pour les protons 51. Le proton du groupe OH présente une résonance sous la forme d'un singulet à 6,68 ppm. Dans la zone des protons aromatiques, nous observons un triplet à 8,07 ppm correspondant au proton 55 et un doublet à 7,55 ppm correspondant aux protons 53.



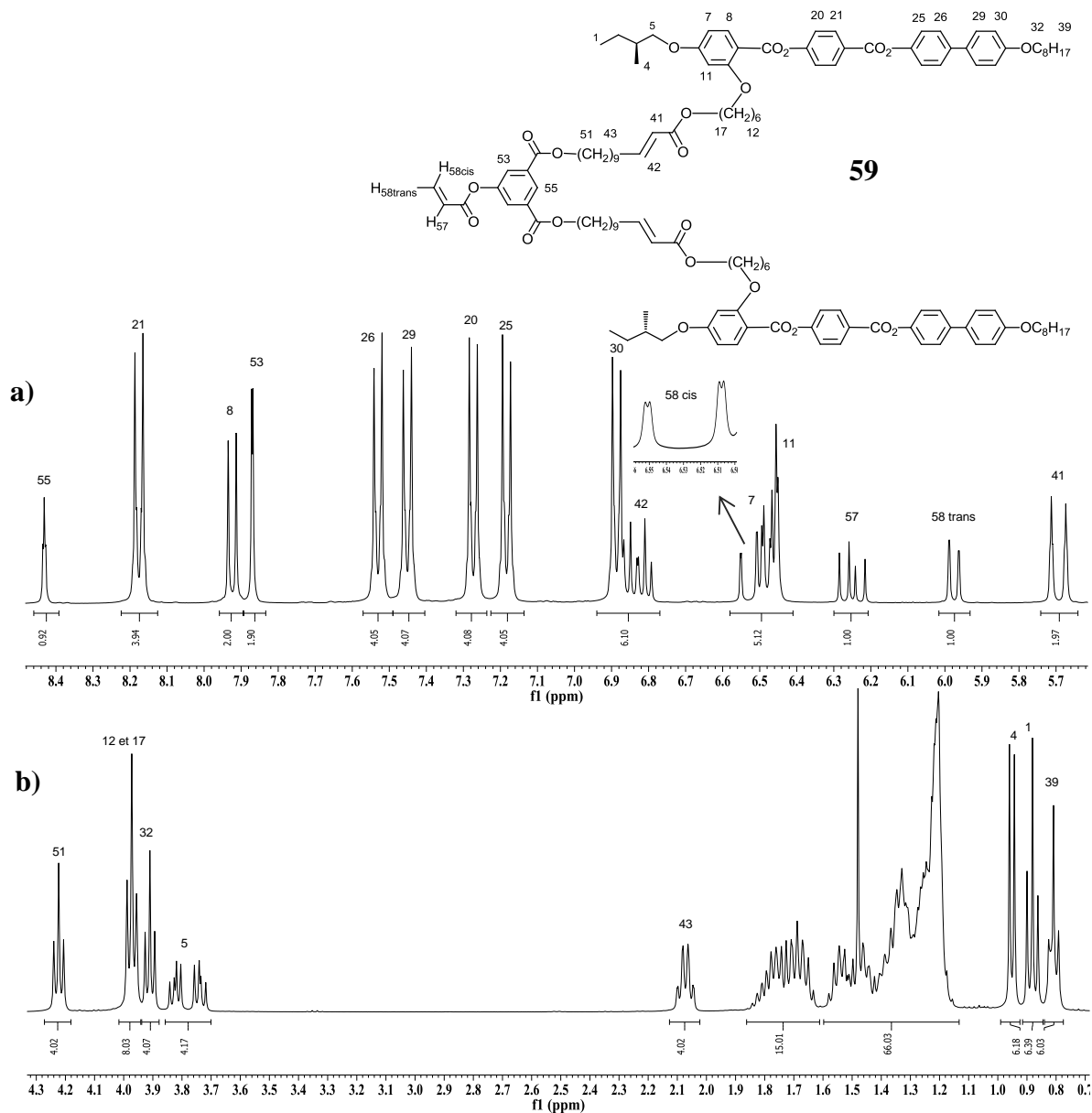
**Figure 5.4** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **58** : a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 8,3 à 5,6 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,3 à 0,7 ppm).

### 5.2.4 Synthèse de dendrons chiraux de deuxième génération

L'oléfine du type II **59** est obtenue par la réaction entre le chlorure d'acryloyle et l'alcool **58** en présence de triéthylamine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (Schéma 5.6). La figure 5.5 présente le spectre RMN- $^1\text{H}$  de ce composé. Nous observons des nouveaux signaux à 6,63 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,3$  Hz et  $^2J_{\text{gem}} = 1,2$  Hz), 6,35 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 17,3$  Hz et  $^3J_{\text{cis}} = 10,4$  Hz) et 6,07 ppm ( $^3J_{\text{cis}} = 10,4$  Hz et  $^2J_{\text{gem}} = 1,2$  Hz) correspondant aux protons oléfiniques **58 cis**, **57** et **58 trans**, respectivement.



**Schéma 5.6** i) Chlorure d'acryloyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $-5^\circ\text{C}$ , 30 minutes, 79%.



**Figure 5.5** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **59** : a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 8,5 à 5,6 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,3 à 0,7 ppm).

La réaction de métathèse croisée entre l'oléfine du type I **53** et l'oléfine du type II **59** a été étudiée (Schéma 5.7). Cette réaction ne donne pas le dendron espéré de deuxième génération **60**. La figure 5.6a présente le chromatogramme GPC des composés **58** et **61** séparés par chromatographie sur colonne avec gel de silice. Les deux composés ont la même polarité et ils se confondent dans une même tache sur couche mince.

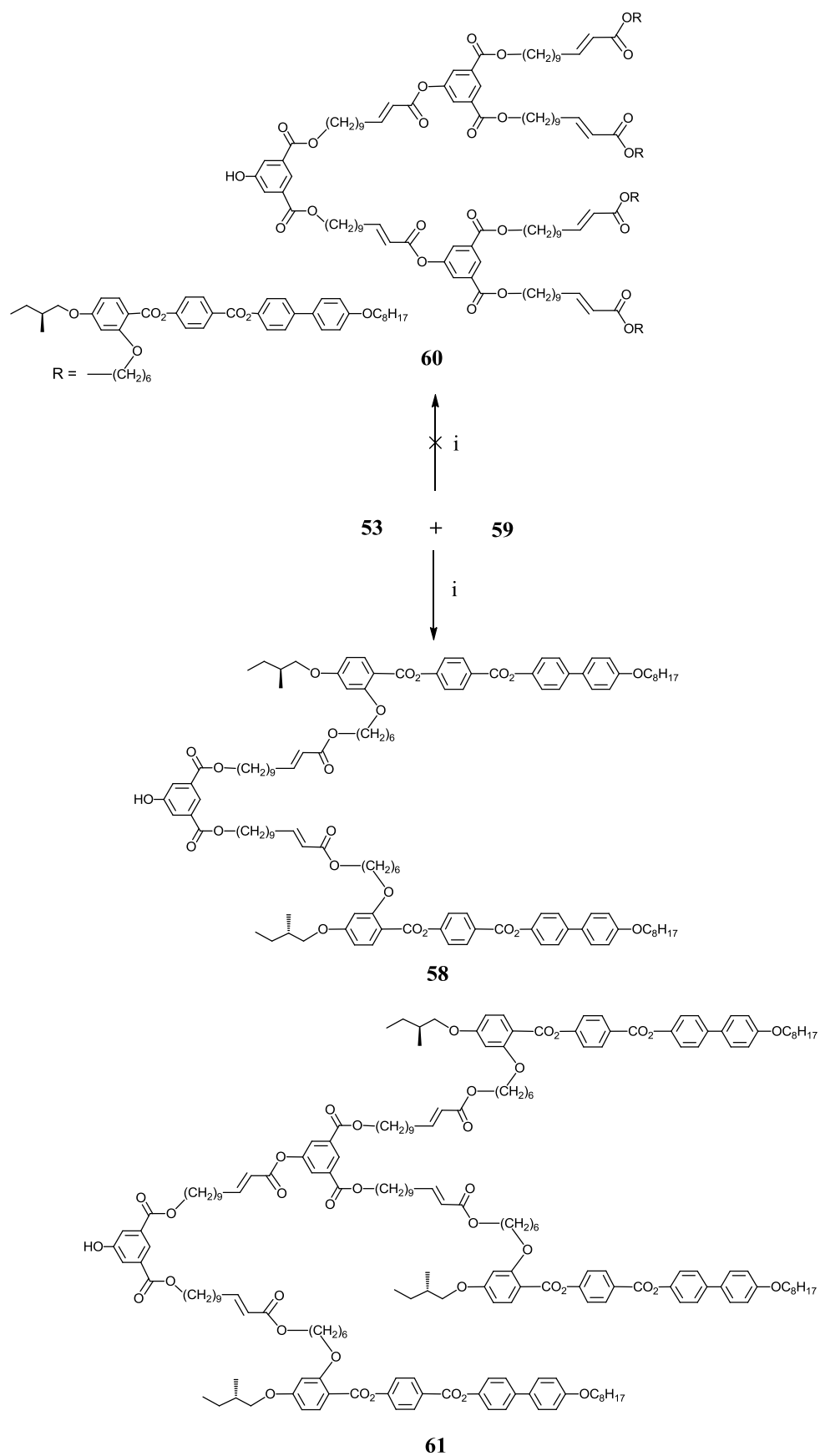
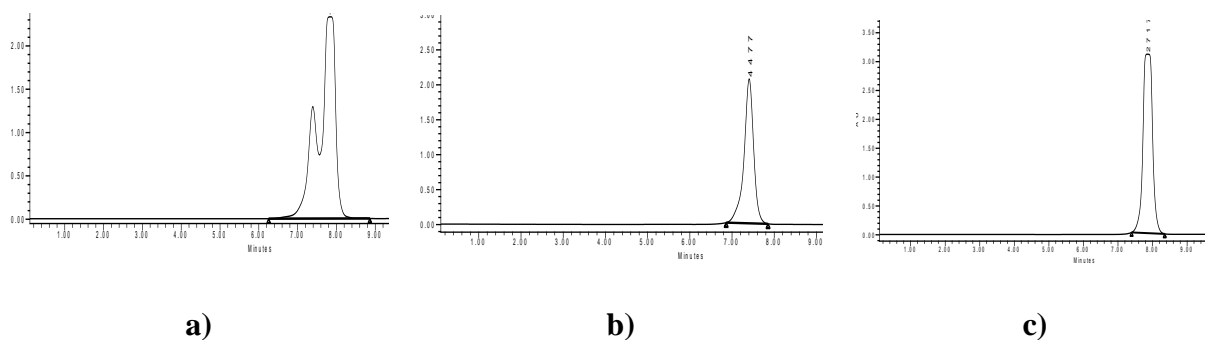
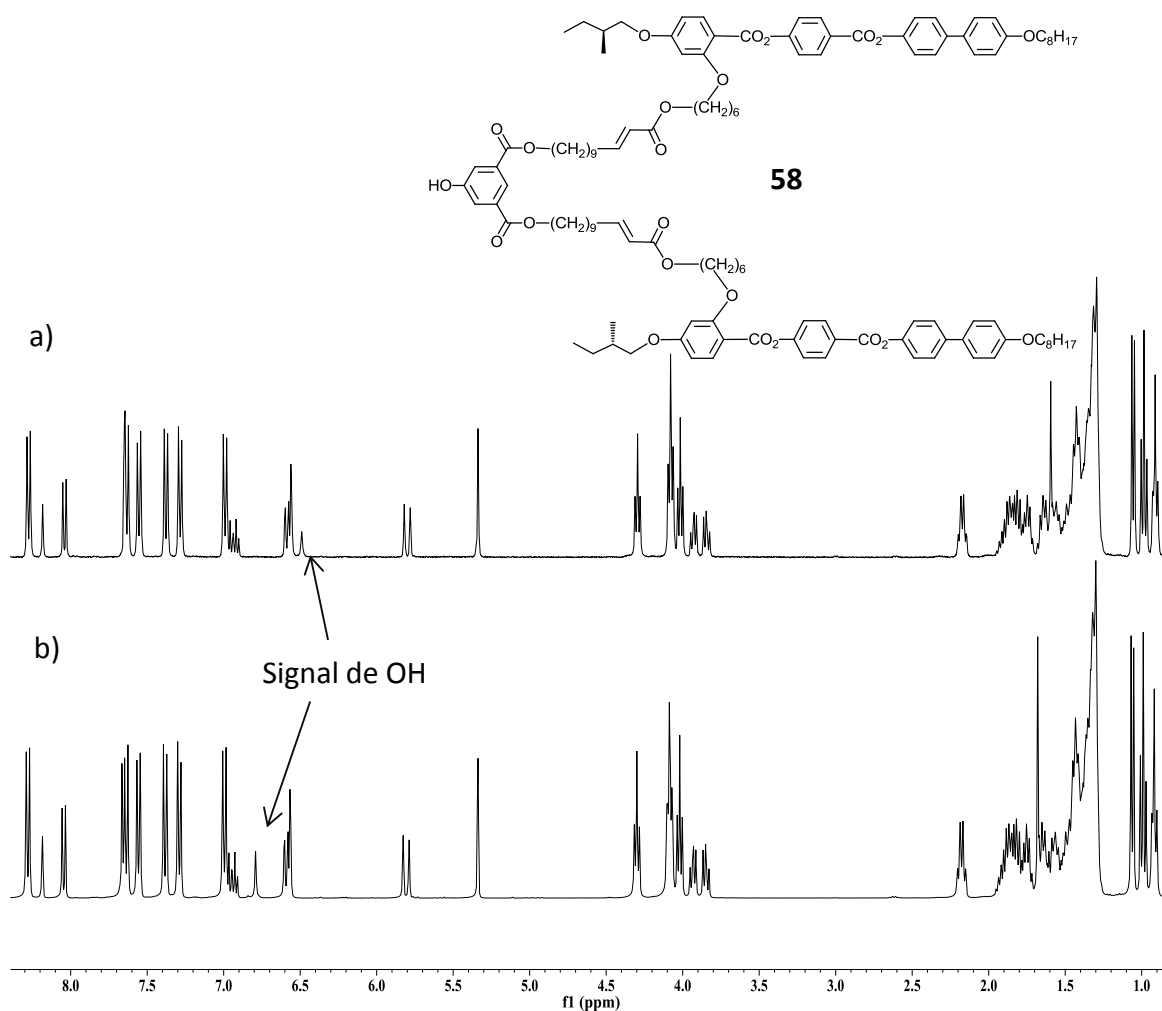


Schéma 5.7 Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h.

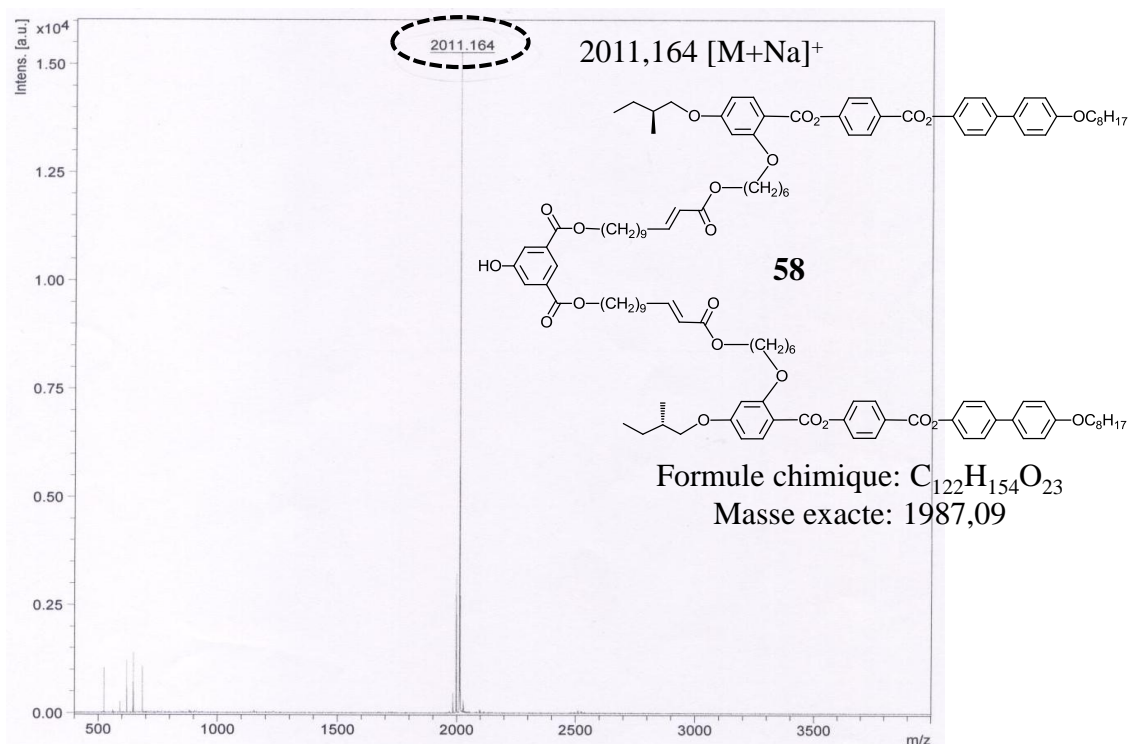


**Figure 5.6** Chromatogrammes GPC (Détecteur UV) : a) mélange de deux composés **58** et **61** ; b) **61** ; c) **58**.

L'utilisation de la colonne chromatographique sur gel d'exclusion Bio-Beads SX1 permet de séparer le mélange et donne les composés **58** et **61**. Les chromatogrammes GPC de ces composés sont présentés dans la figure 5.6. La structure du composé **58** est confirmée par RMN-<sup>1</sup>H (Figure 5.7) et MS (Figure 5.8).

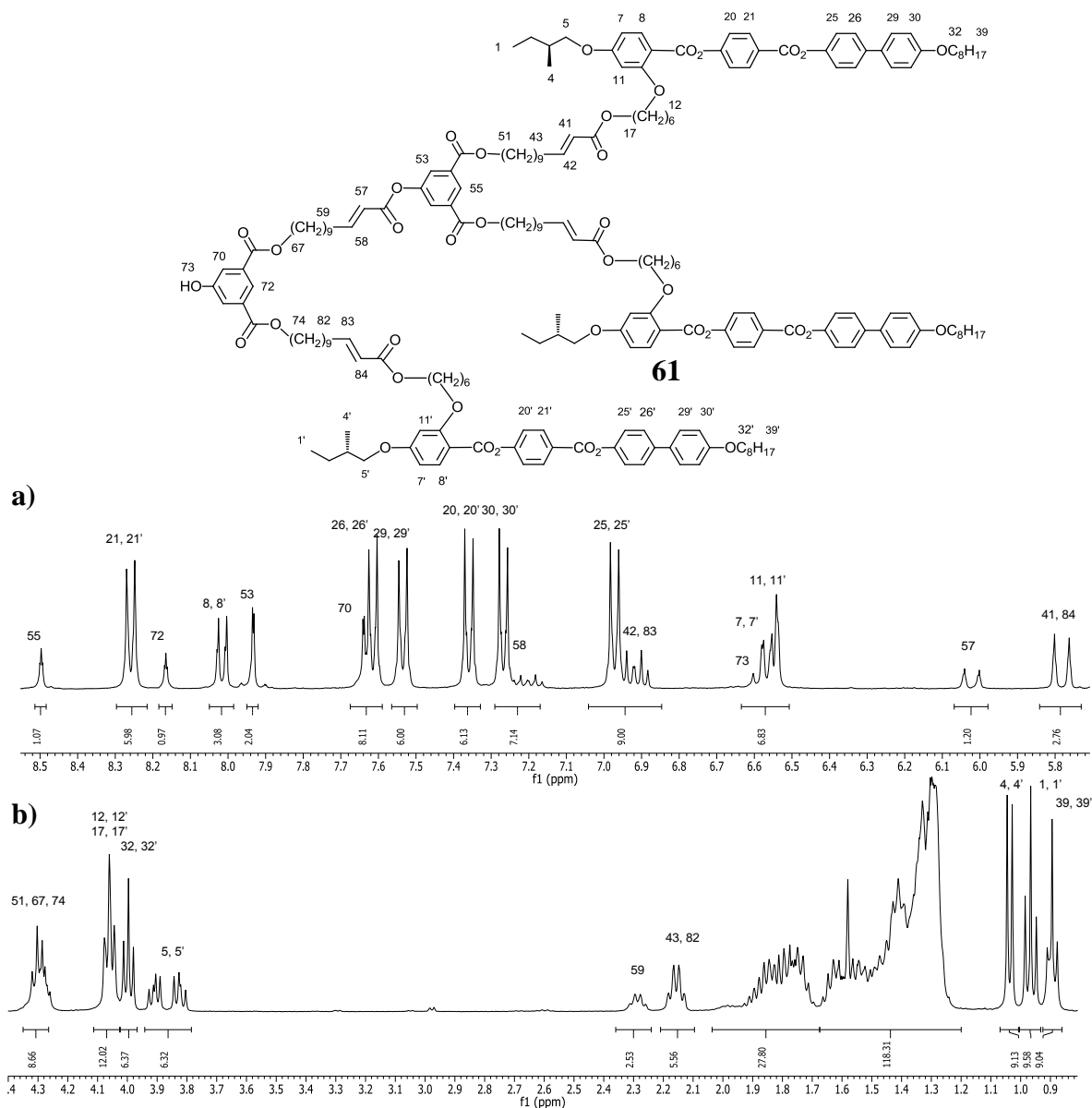


**Figure 5.7** Spectres RMN-<sup>1</sup>H : a) Spectre du composé **58** obtenu par la réaction entre **11** et **53**. b) Spectre du composé **58** obtenu à partir la réaction entre **53** et **59**.



**Figure 5.8** Spectre de masse du composé **58** obtenu à partir la réaction entre **53** et **59**.

La figure 5.9 présente le spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **61**. Nous observons que les protons oléfiniques présentent quatre types de signaux de dt. Les signaux à 7,21 et 6,02 ppm correspondent aux protons 58 et 57, respectivement. Les protons 42 et 83 présentent une résonance à 6,92 ppm et les protons 41 et 84 apparaissent à 5,79 ppm. Il faut noter que le quadruplet à 2,20 ppm correspond au proton 59 et les protons 43 et 82 apparaissent sous la forme d'un quadruplet à 2,16 ppm. La structure du composé **61** est donc bien confirmée par RMN-<sup>1</sup>H. De plus, le spectre de masse montre un pic à 3274,91 [M+Na]<sup>+</sup> correspondant à la masse exacte du composé **61** (Figure 5.10).



**Figure 5.9** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **61** : a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 8,5 à 5,7 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,4 à 0,8 ppm).

Sur la base des résultats obtenus, nous proposons une hypothèse pour la réaction entre **53** et **59**. Dans les conditions de la métathèse croisée avec le catalyseur de Grubbs II, le composé **59** est transformé de trois façons différentes : 1) la majorité du composé **59** est dégradée pour reformer le composé précédent **58** ; 2) le composé **59** est dégradé pour former un complexe du ruthénium **A** contenant l'oléfine du type II du mésogène chiral ; et 3) le composé **59** réagit avec le composé **53** pour former la mono-métathèse croisée **B**. Enfin, le couplage entre les intermédiaires **A** et **B** donne le composé **61** (en petite quantité) en présence du catalyseur de Grubbs II (Schéma 5.8).

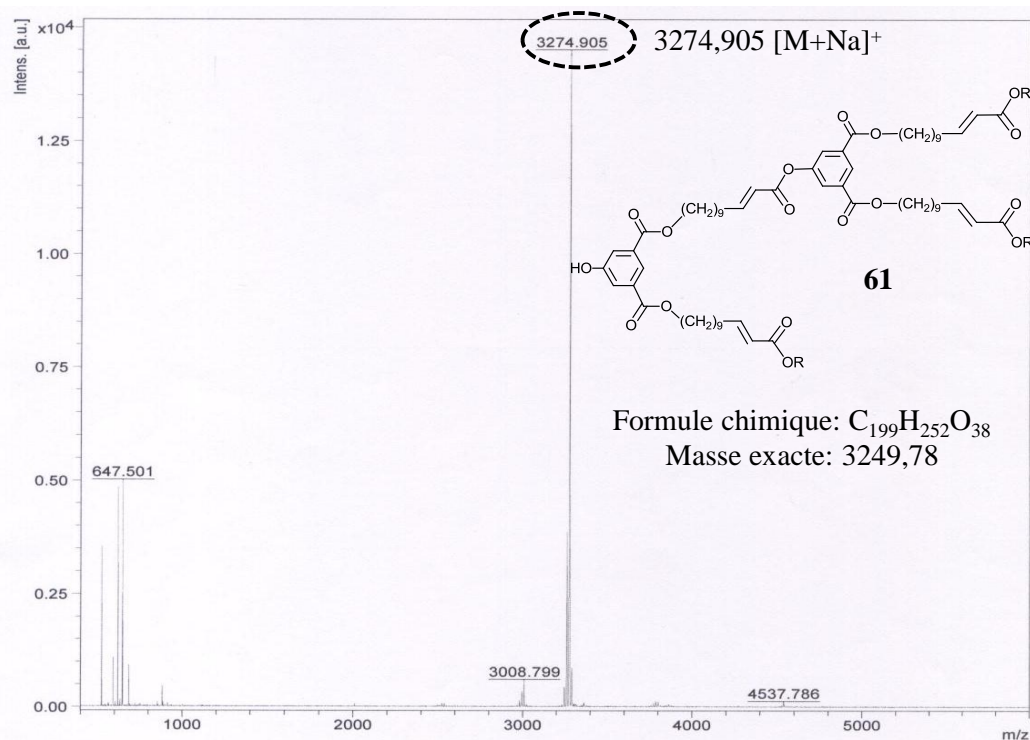


Figure 5.10 Spectre de masse du composé **61**.

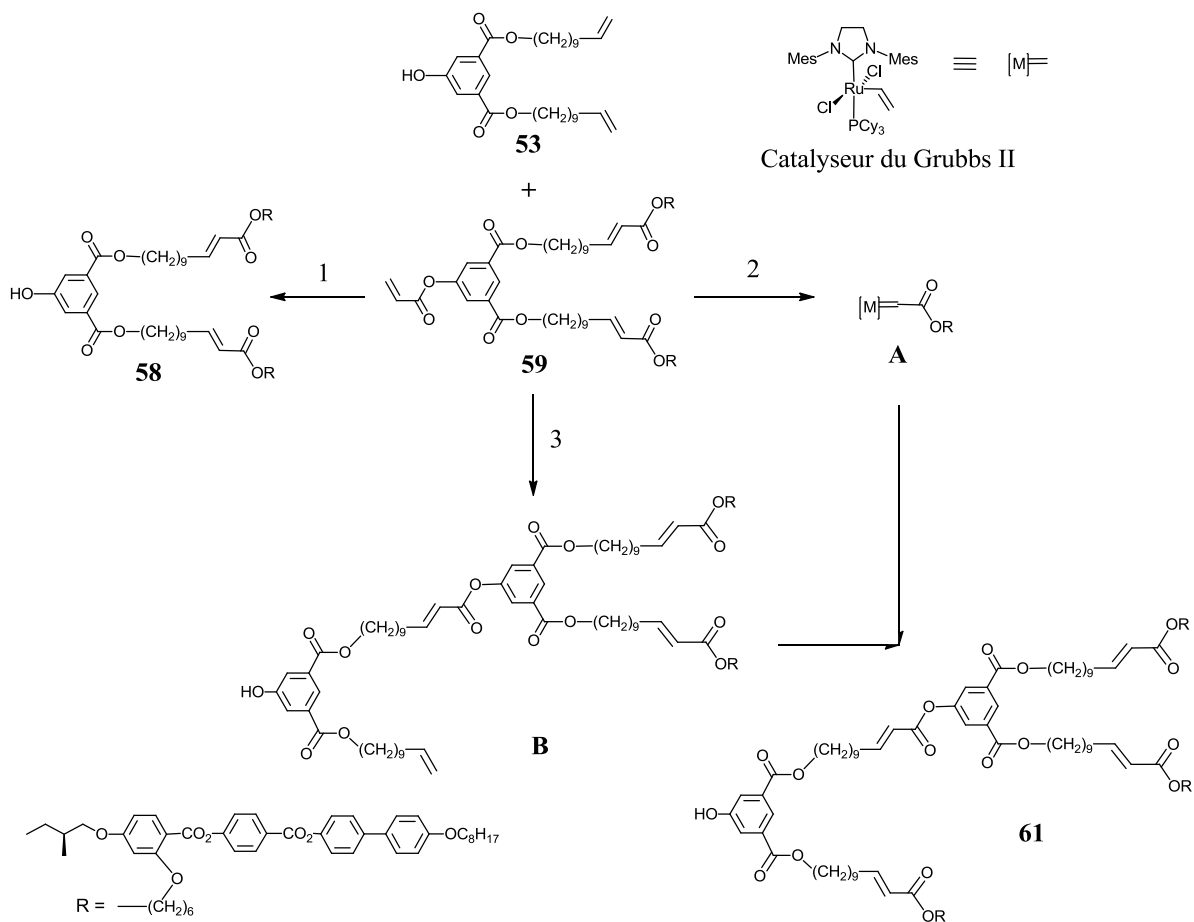
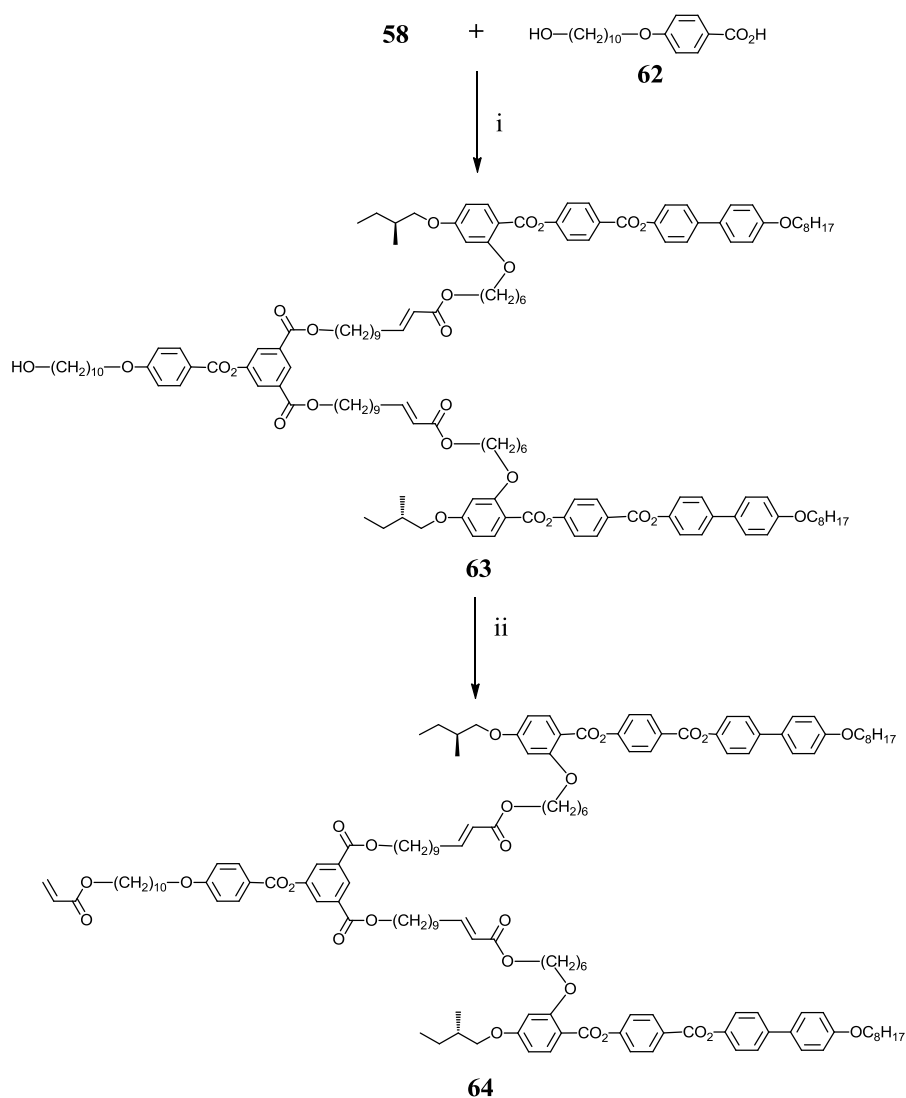


Schéma 5.8 Hypothèse de la formation des composés **58** et **61**.

Deux autres essais ont été réalisés pour mieux comprendre l'efficacité de la métathèse croisée sur la croissance de la génération des dendrons. Les schémas 5.9 et 5.10 présentent le premier essai : tout d'abord, l'estérification de l'alcool **58** avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque **62** en présence d'EDC et de DPTS dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec conduit au composé **63**. Ensuite, l'oléfine du type II **64** est obtenue par la réaction entre le composé **63** et le chlorure d'acryloyle en présence de triéthylamine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Enfin, la réaction entre le précurseur comme oléfine du type I et l'oléfine du type II **63** est réalisée en présence du catalyseur de Grubbs II.



**Schéma 5.9** i) EDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 nuit, t.a., 53% ; ii) chlorure d'acryloyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $-5^\circ\text{C}$ , 30 minutes, 79%.

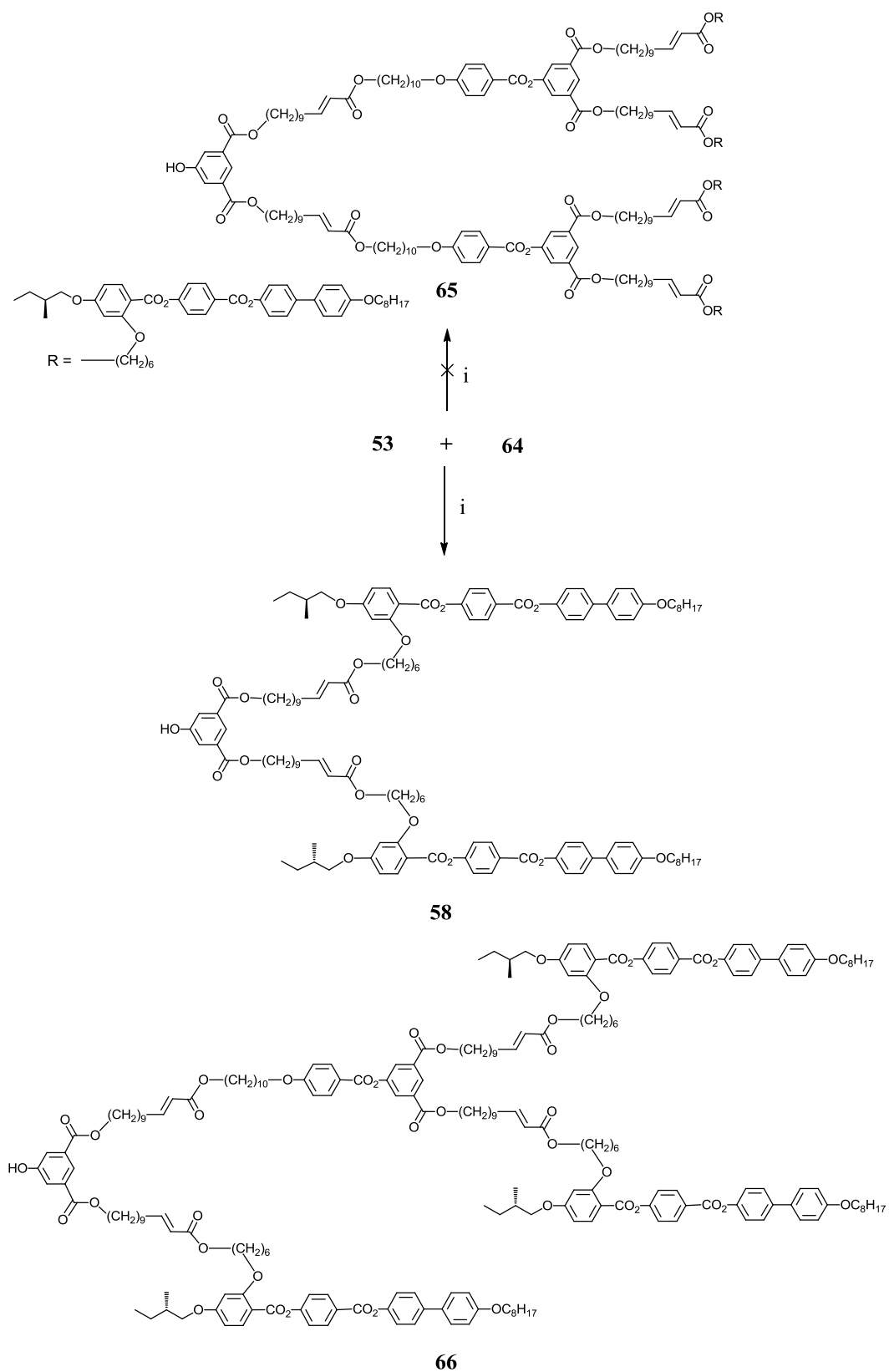
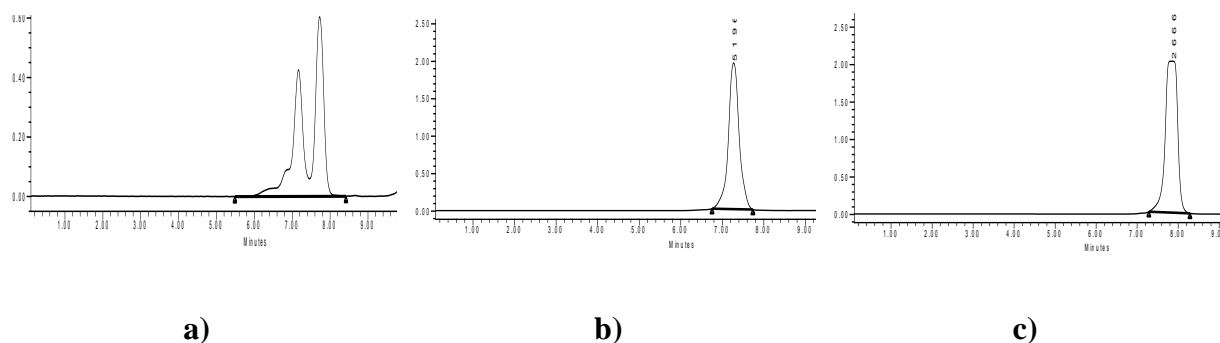


Schéma 5.10 iii) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h.

Le mélange réactionnel est tout d'abord purifié par chromatographie sur colonne avec gel de silice. Le résultat de GPC (Figure 5.9a) montre que c'est un mélange de deux composés possédant une polarité semblable sur couche mince. Ces composés sont séparés par colonne chromatographique sur gel d'exclusion Bio-Beads SX1. Les analyses de RMN et MS montrent des phénomènes que nous avons rencontrés dans la réaction entre les composés **53** et **59**. Après la réaction, la majorité du composé **64** est dégradée pour reformer le dendron initial **58** et une petite quantité du composé **66** est obtenue.



**Figure 5.11** Chromatogrammes GPC (détecteur UV) : a) mélange de deux composés **58** et **66**; b) **66** ; c) **58**.

Le deuxième essai est représenté dans le schéma 5.11. La réaction entre le composé **54** comportant deux groupes d'oléfine du type I situés en positions-1,4 du noyau phényle et l'oléfine du type II **59** a été réalisée. Malheureusement, nous n'avons pas obtenu le produit souhaité. Après la réaction, nous avons obtenu deux composés : le composé **68** en majorité et le composé **58** en petite quantité. En comparaison avec la réaction entre **53** et **59**, l'utilisation du composé **54** a diminué la quantité de l'oléfine du type II **59**, qui est dégradée, et qui reforme le dendron de première génération **58** (Figure 5.12).

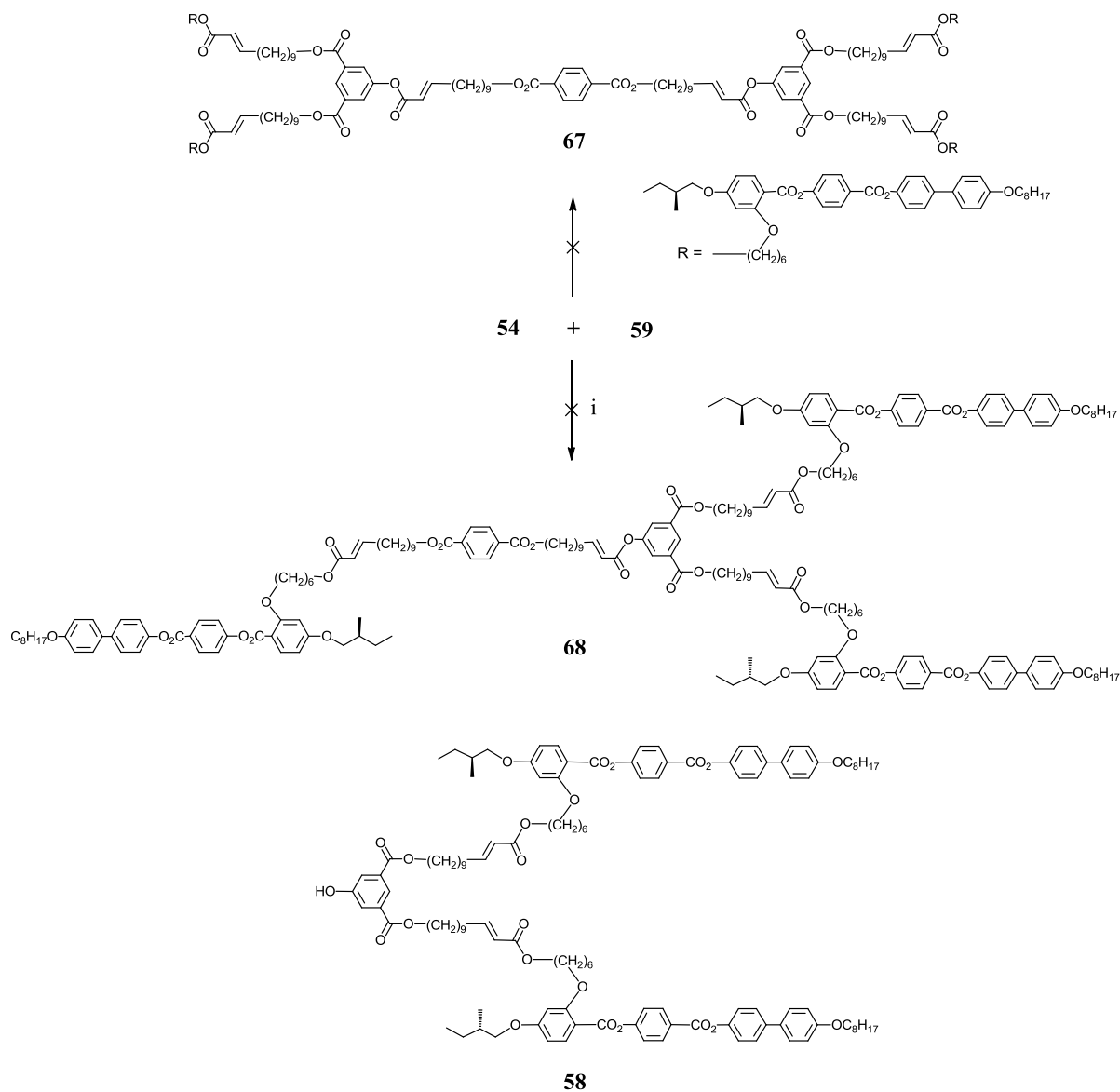


Schéma 5.11 i) Catalyseur de Grubbs II, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 40°C, 16h.

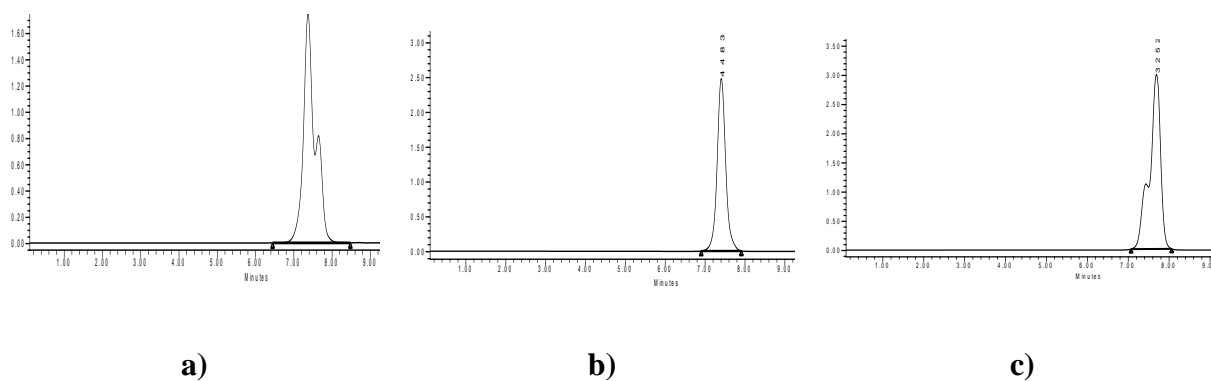


Figure 5.12. Chromatogrammes GPC (détecteur UV) : a) mélange de deux composés **68** et **58** ; b) **68** ; c) **58**.

### 5.3 Propriétés mésomorphes

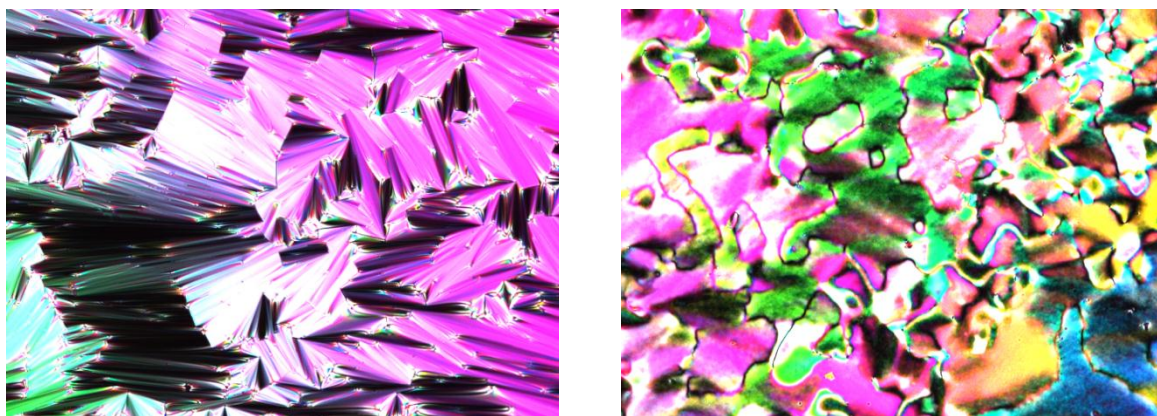
Les propriétés liquides-cristallines des composés obtenus ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM). Les mésophases sont identifiées à partir des textures caractéristiques obtenues. Les températures de transitions de phases ainsi que les changements de l'enthalpie des composés sont reportées le tableau 5.1.

**Tableau 5.1** Températures et enthalpies de transitions.

Composé	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>55</b>	-	Cr → SmA	96	97,5
		SmA → N	148	1,1
		N → I	152	0,4
<b>57</b>	-	Cr → SmA	108	54,1
		SmA → N	140	1,0
		N → I	143	0,7
<b>58</b>	13	N* → I	85	1,0
<b>59</b>	4	N* → I	76	1,0
<b>63</b>	6	N* → I	73	1,7
<b>64</b>	-	N* → I	73	1,6

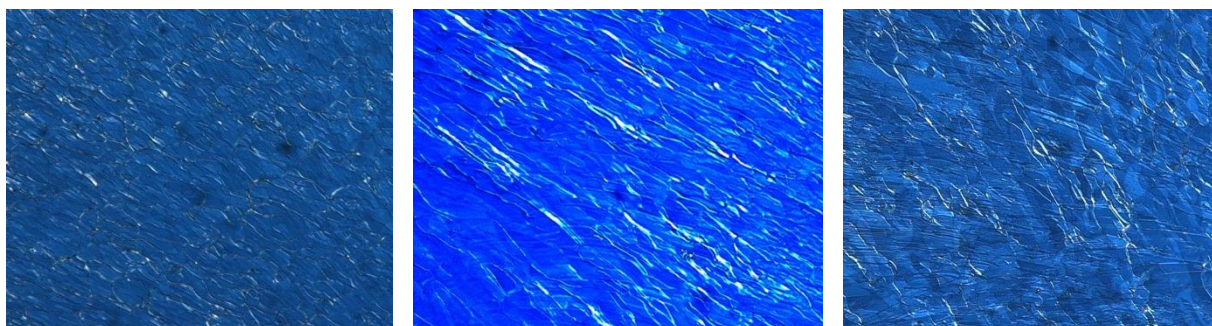
<sup>a</sup> T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup> SmA = phase smectique A, N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures et enthalpies de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire. Les transitions vitreuses T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

Les composés **55** et **57** présentent deux phases liquides-cristallines : une phase smectique A caractérisée par la formation de coniques focales et une phase nématique identifiée par la texture schlieren. La figure 5.13 représente les mésophases du composé **57**.



**Figure 5.13** Textures de la phase smectique A à 138°C (à gauche) et de la phase nématique à 142°C (à droite) du composé **57**.

Le dendron chirale de première génération **58** et ses dérivés **59**, **63** et **64** développent une phase nématique chirale caractérisée par la formation de la texture plane de Grandjean (Figure 5.14). On remarque que l'addition de la chaîne oléfinique ou de la chaîne aliphatique diminue l'isotropisation de ces dérivés.



**Figure 5.14** Textures de la phase nématique chirale du composé **58** à 81°C (à gauche), du composé **59** à 71°C (au milieu) et du composé **64** à 69°C (à droite).

## 5.4 Conclusion

La voie de synthèse convergente de dendrons par une double réaction de métathèse croisée a été évaluée. Le dendron cyanobiphényle de première génération est obtenu avec un faible rendement en raison de l'encombrement stérique des partenaires. Le dendron chiral de première génération est élaboré avec un bon rendement.

Les propriétés mésomorphes des dendrons de première génération ont été étudiées. Tous les composés présentent des phases liquides-cristallines en accord avec la nature des mésogènes utilisés. Les résultats montrent que la nature de la double liaison centrale n'influence pas le comportement mésomorphe de ces dendrons.

La réaction entre le cœur  $AB_2$  et des dérivés du dendron chiral de première génération (oléfines du type II) a été étudiée. Les dendrons de deuxième génération ne sont pas formés. L'analyse des résultats obtenus par RMN, MS et GPC montre que les oléfines du type II ont été dégradées et ont reformé le dendron de première génération en grande majorité. Finalement, les composés contenant un dendron chiral de première génération et un mésogène chiral ont été formés en petite quantité.

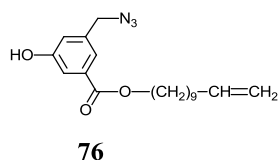


## **6 Synthèses et caractérisations de dendrons par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée**

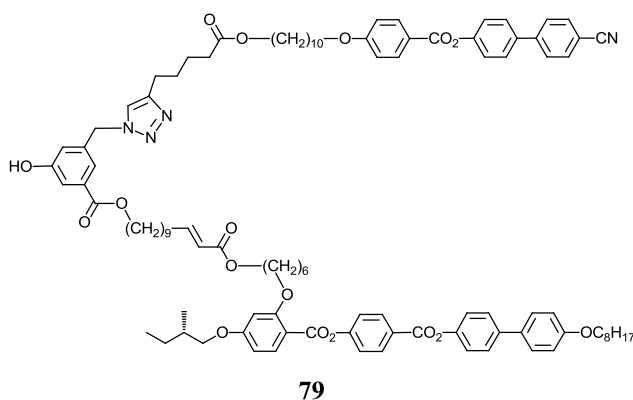


## 6.1 Introduction

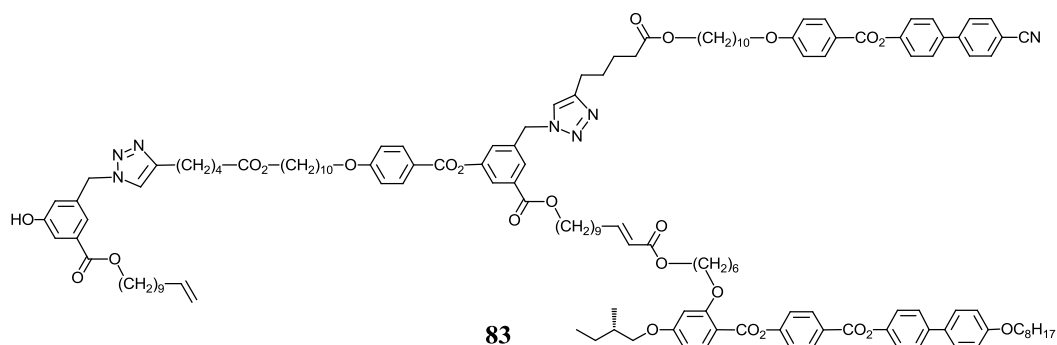
Les résultats obtenus dans le chapitre 4 par chimie click et métathèse croisée nous ont donné une nouvelle idée pour synthétiser des dendrons du type Janus. Notre idée est d'élaborer des dendrons de différentes générations par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Le monomère du type ABC (Figure 6.2) contenant un groupe azoture, une oléfine du type I et une fonction phénol est la « clé » de cette synthèse. La synthèse des dendrons est basée sur la méthode convergente. Le mésogène cyanobiphényle et le mésogène chiral sont choisis. Ces mésogènes sont fonctionnalisés sur le précurseur du type ABC par réaction click puis par métathèse croisée. Le dendron Janus de première génération a été élaboré (Figure 6.2). La deuxième réaction click pour la croissance de la génération du dendron a bien fonctionné (Figure 6.3), mais la deuxième réaction de métathèse croisée n'a rien donné. Par conséquent, le dendron de deuxième génération n'a pas pu être synthétisé.



**Figure 6.1** Précurseur du type ABC **76**.



**Figure 6.2** Dendron de première génération **79** synthétisé par la combinaison de la métathèse croisée et de la chimie click.

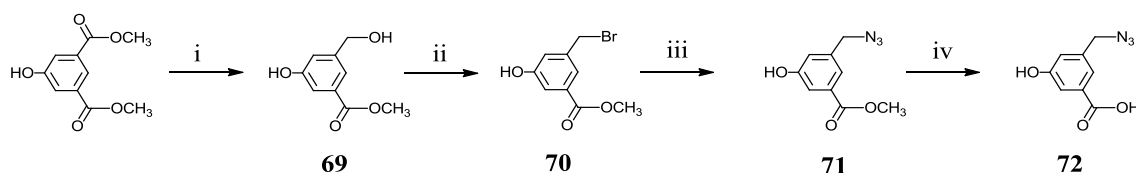


**Figure 6.3** Structure du composé **83** obtenu par la fonctionnalisation du dendron de première génération sur le précurseur du type ABC.

## 6.2 Synthèses et caractérisations

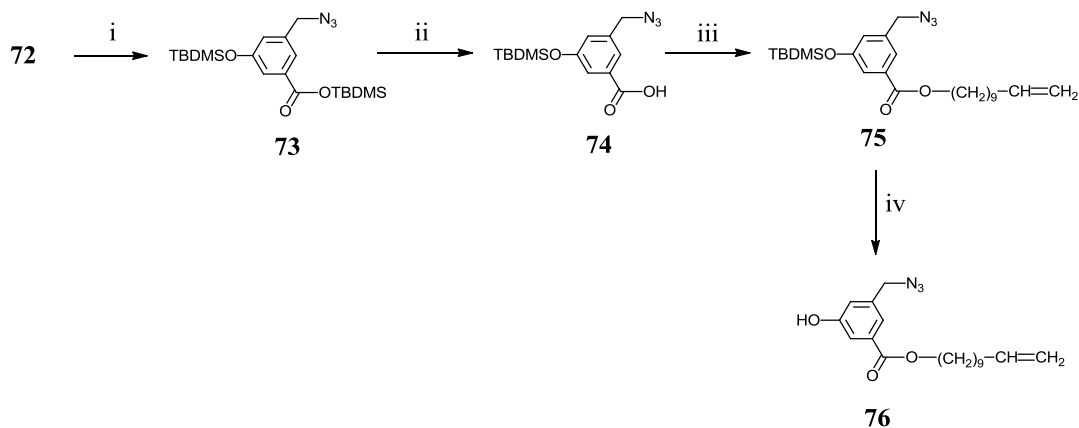
### 6.2.1 Synthèse du précurseur du type ABC

Une fonction méthyl ester du 5-hydroxyisophtalate de diméthyle est réduite par  $\text{LiAlH}_4$  en alcool pour donner le composé **69**. L'halogénéation du groupe alcool primaire de **69** par  $\text{PBr}_3$  donne le composé **70** qui réagit avec  $\text{NaN}_3$  pour engendrer le composé **71**. Le composé **72** est obtenu par saponification de l'ester avec une solution de  $\text{NaOH}$  dans du méthanol (Schéma 6.1).



**Schéma 6.1** i)  $\text{LiAlH}_4$ , THF sec,  $0^\circ\text{C}$  à t.a., 4h, 30% ; ii)  $\text{PBr}_3$ , diéthyle éther, t.a., 2h, 63% ;  $\text{NaN}_3$ , EtOH, reflux, une nuit, 90% ; iv)  $\text{NaOH}$ , MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , t.a., 4h, 96%.

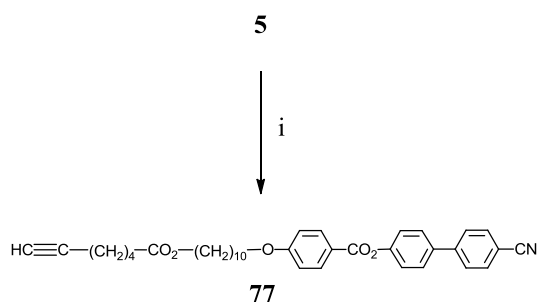
Le composé **73** est obtenu par silylation du composé **72** avec  $\text{TBDMSCl}$  en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$  et  $\text{DBU}$  dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La déprotection sélective de la fonction acide de **73** en présence d'acide acétique glacial conduit au composé **74**. Une estérification entre le composé **74** et le 10-undécène-1-ol en présence d'EDC et DPTS donne le produit **75**. La déprotection de ce dernier avec  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  conduit au composé **76** (Schéma 6.2).



**Schéma 6.2** i) TBDMSCl, Et<sub>3</sub>N, DBU, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., 2h, 56% ; ii) CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H glacial, THF/H<sub>2</sub>O, 3h, 88% ; iii) 10-undécène-1-ol, DPTS, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 1 nuit, 72% ; iv) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O, THF/H<sub>2</sub>O, 50°C, 24h, 60%.

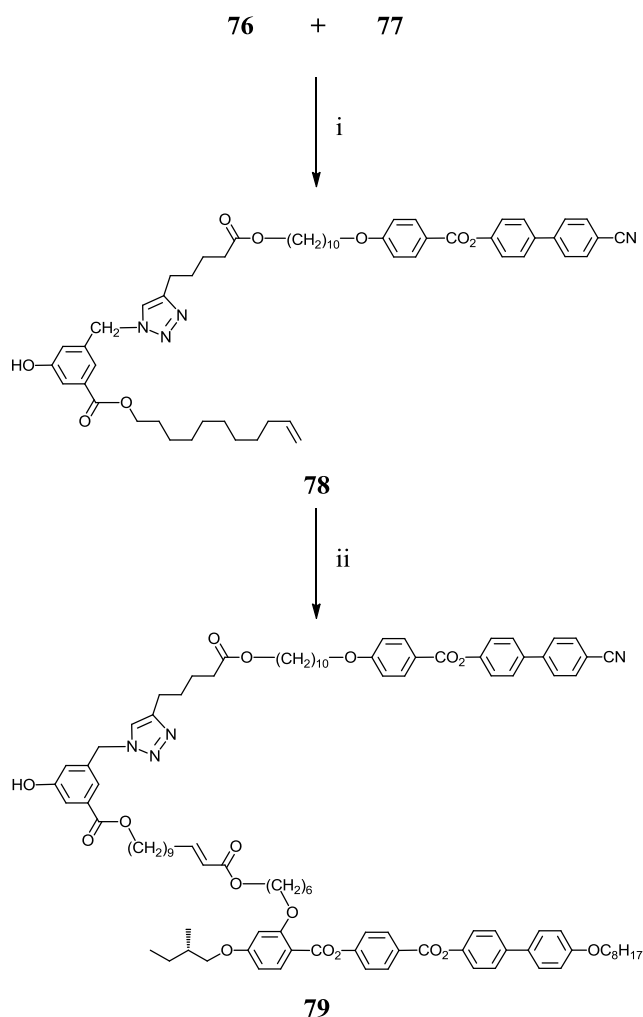
### 6.2.2 Synthèse d'un dendron de première génération

L'alcyne **77** est obtenu par l'estérification entre la fonction alcool du mésogène cyanobiphényle et l'acide 4-heptynoïque en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec.



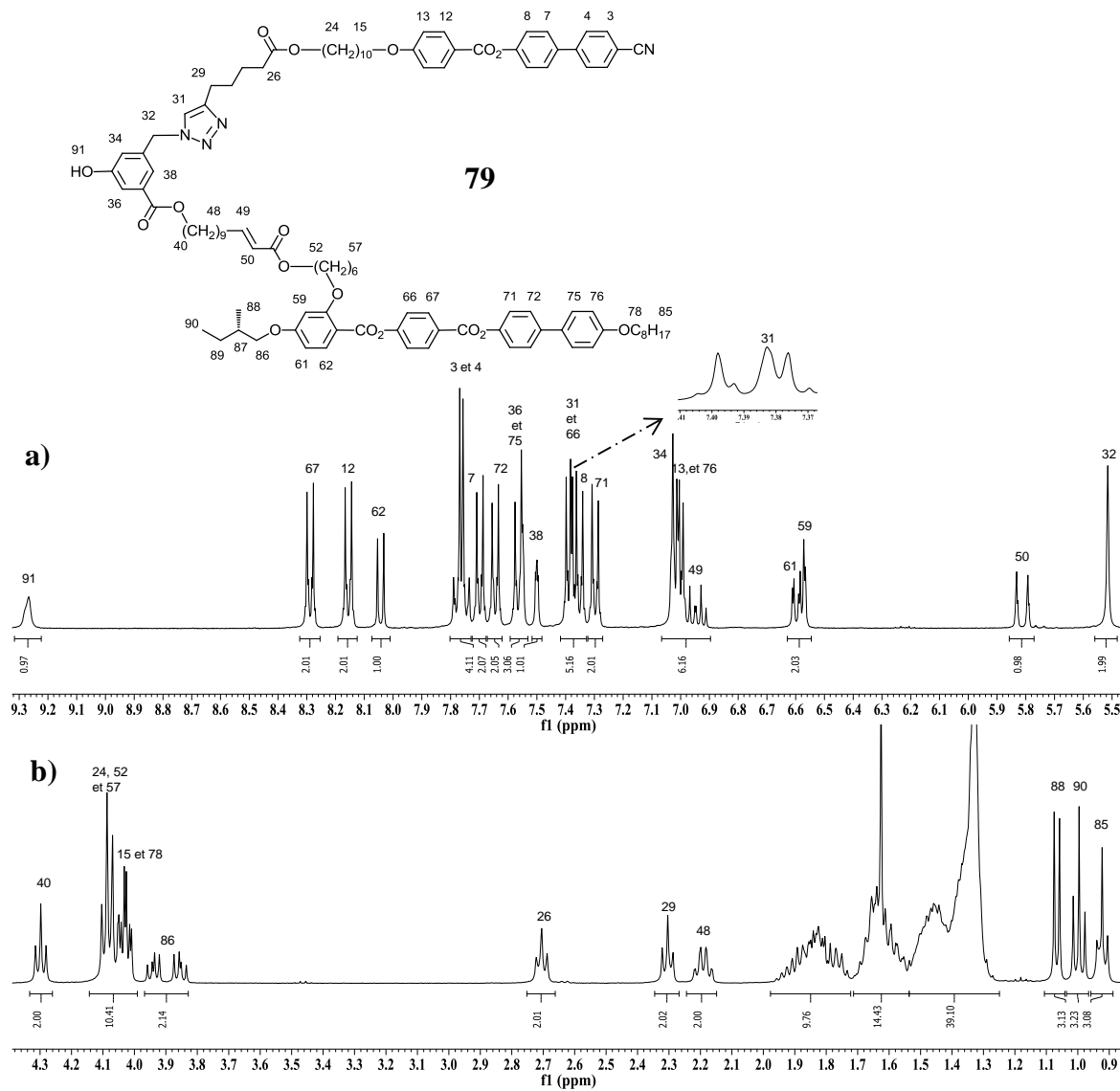
**Schéma 6.3** i) Acide 4-heptynoïque, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 nuit, t.a., 85%.

Une réaction click entre le précurseur **76** et l'alcyne **77** en présence de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O (7 : 3) à 30°C donne l'intermédiaire triazole **78**. Le dendron de première génération **79** est obtenu par la réaction de métathèse croisée entre l'intermédiaire **78** et l'oléfine du type II **11** (qui est décrite dans le chapitre 3).



**Schéma 6.4** i)  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , NaAsc, t.a., 1 nuit, 95% ; ii) composé **11**, Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ , 16h, 56%.

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  du dendron **79** est présenté dans la figure 6.4. Les protons de la partie des mésogènes sont caractérisés comme ceux des mésogènes correspondants. Les protons oléfiniques 49 et 50 apparaissent sous forme dt à 6,82 ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6 \text{ Hz}$  et  $^3J = 6,9 \text{ Hz}$ ) et à 5,69 ppm ( $^3J_{\text{trans}} = 15,6 \text{ Hz}$  et  $^4J = 1,6 \text{ Hz}$ ), respectivement. Le quadruplet à 2,19 ppm correspond aux protonx 48. Les protons 32 résonnent à 5,52 ppm sous la forme d'un singulet. Les protons 26 et 29 apparaissent sous forme d'un triplet à 2,71 et 2,31 ppm, respectivement. Dans la zone des protons aromatiques, nous observons deux triplets à 7,99 et 7,03 ppm correspondant aux protons 38 et 34, respectivement. Les signaux du proton 36 et du proton du triazole 31 à 7,55 et 7,39 ppm, respectivement, ne se distinguent pas clairement en raison du chevauchement de ces derniers avec les signaux des autres protons aromatiques. Le proton 91 présente une résonance sous la forme d'un singulet à 9,25 ppm.



**Figure 6.4** Spectre  $^1\text{H}$ -RMN du composé **79** : a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 9,3 à 5,4 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,4 à 0,8 ppm).

### 6.2.3 Synthèse d'un dendron de deuxième génération

L'estérification de l'alcool **79** avec l'acide 4-(10-hydroxydécyloxy)benzoïque en présence d'EDC et de DPTS dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec conduit au composé **80** (Schéma 6.5). La chaîne aliphatique a été utilisée dans le but de diminuer l'encombrement stérique dans la croissance de génération des dendrons.

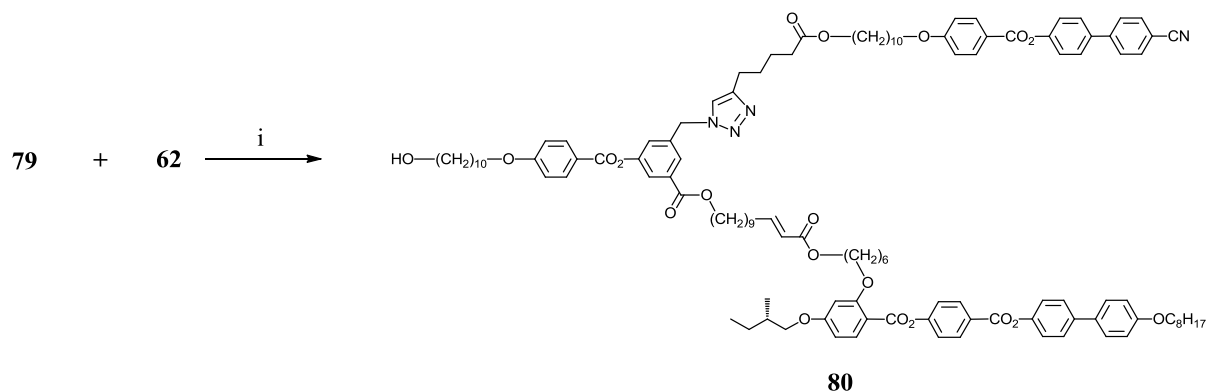


Schéma 6.5 i) EDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 nuit, t.a., 60%.

La réaction entre le chlorure d'acryloyle et l'alcool **80** en présence de triéthylamine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec donne l'oléfine du type II **81**. L'alcyne **82** est obtenu par l'estérification entre l'alcool **80** et l'acide 4-heptynoïque en présence de DCC et de DPTS dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (Schéma 6.6).

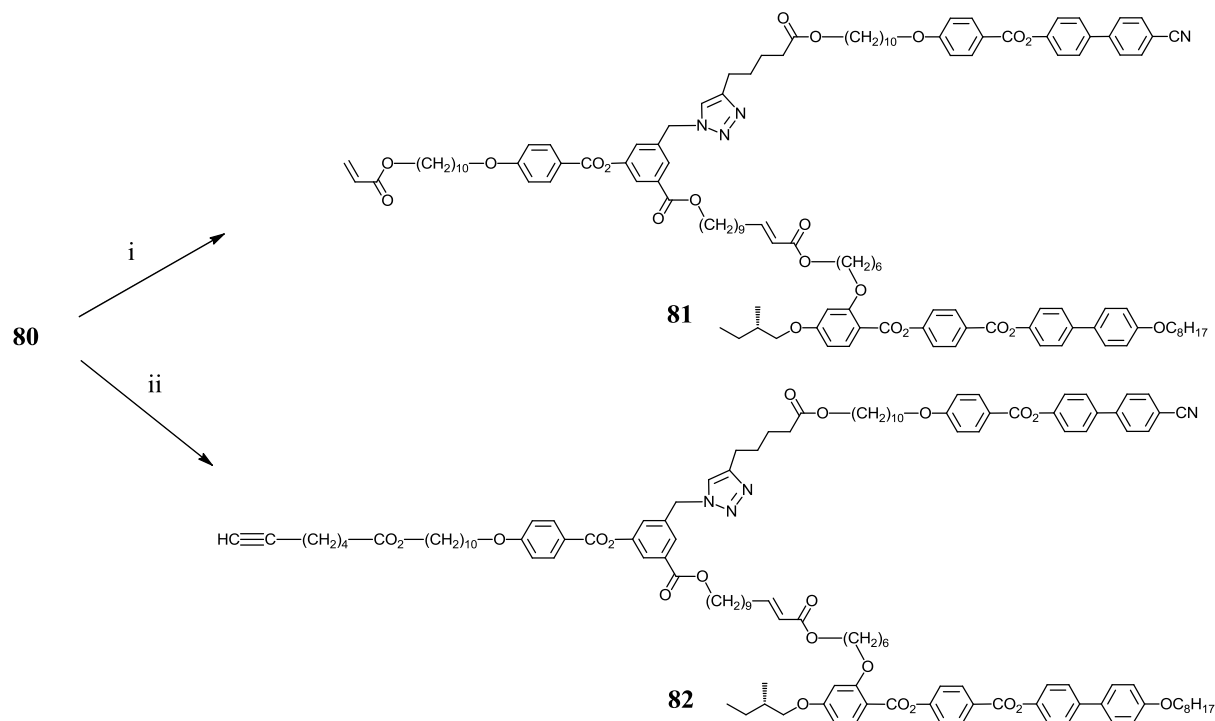
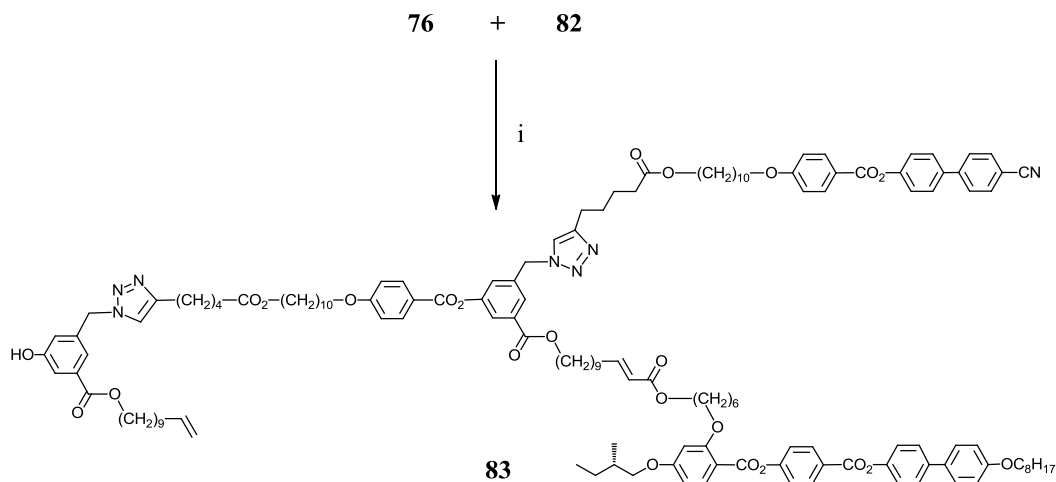


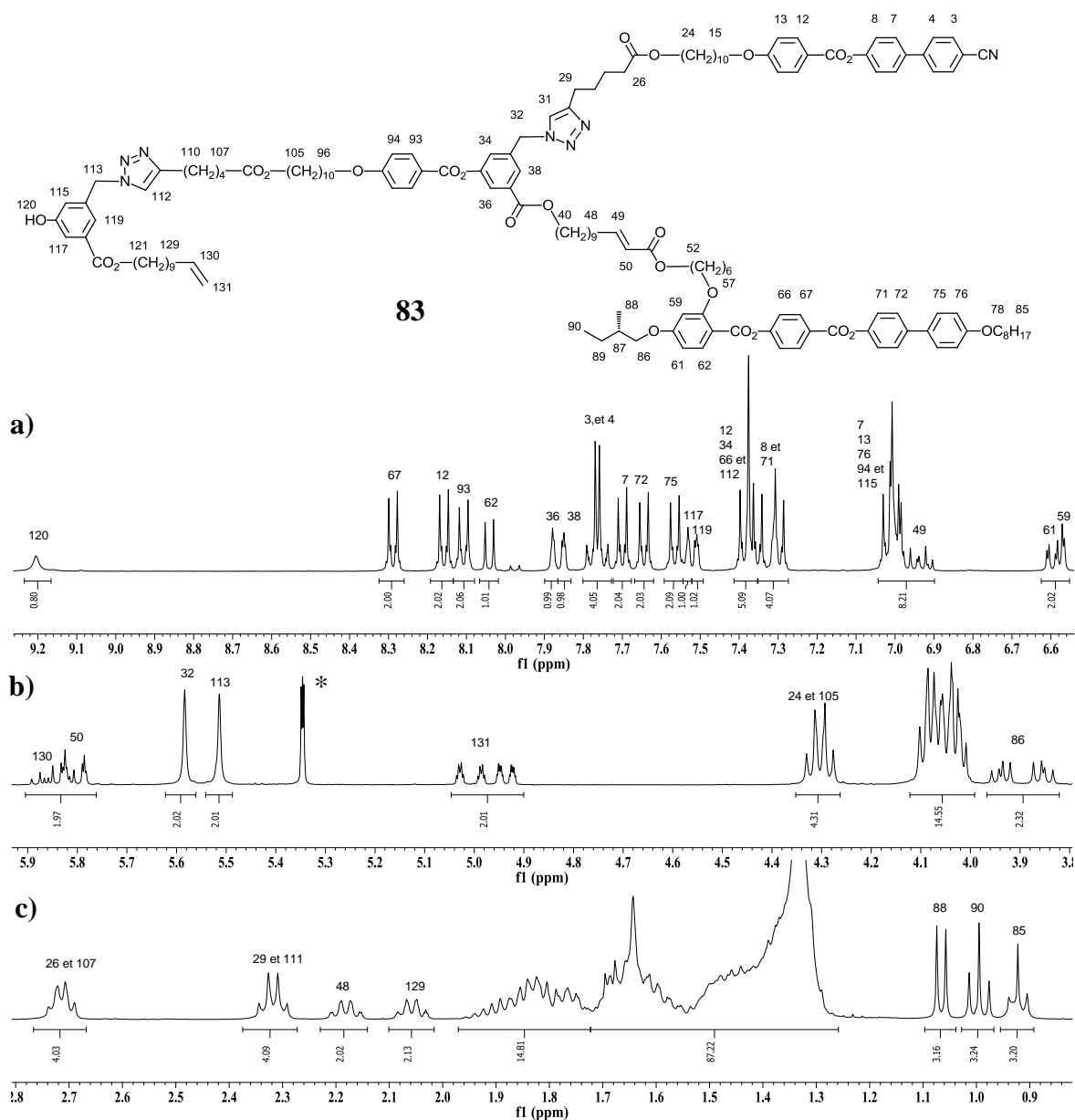
Schéma 6.6 i) Chlorure d'acryloyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $-5^\circ\text{C}$ , 30 minutes, 86% ; ii) acide 4-heptynoïque, EDC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 nuit, t.a., 82%.

La réaction de chimie click entre l'alcyne **82** et le précurseur **76** comportant le groupe azoture en présence de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  conduit au composé **83** (Schéma 6.7).



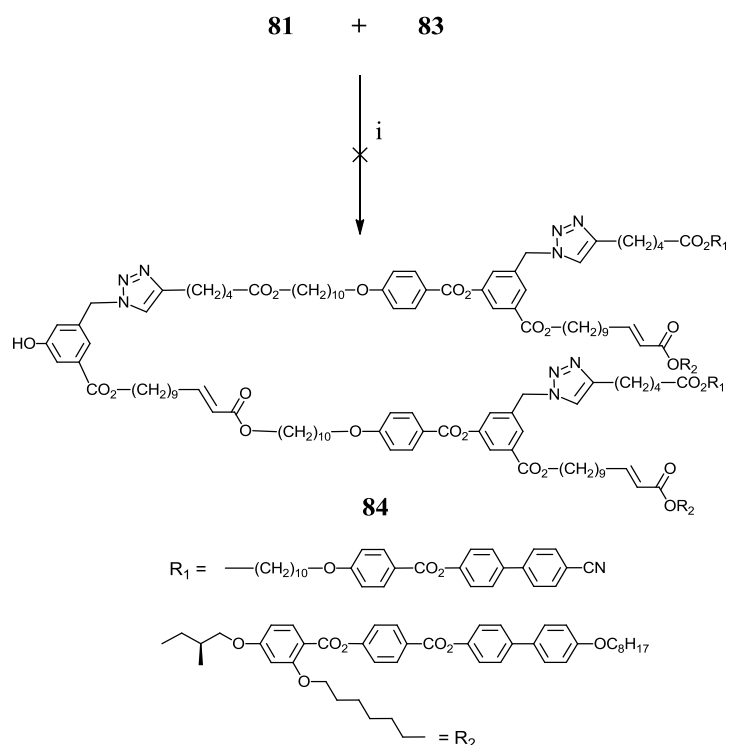
**Schéma 6.7** i)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , NaAsc, THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , t.a., 1 nuit, 74%.

La figure 6.5 présente le spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **83**. Les protons de la partie du dendron Janus de première génération sont caractérisés comme ceux du dendron correspondant. Nous observons des nouveaux signaux à 5,86 et 4,96 ppm correspondant aux protons oléfiniques 130 et 131, respectivement. Le quadruplet à 2,06 ppm correspond au proton 129. Les protons 32 et 113 présentent des résonances sous la forme d'un singulet à 5,59 et 5,51 ppm, respectivement. Les signaux des protons 115, 117, 119 et du proton du triazole 31 ne se distinguent pas clairement en raison du chevauchement de ces derniers avec les signaux des autres protons aromatiques.



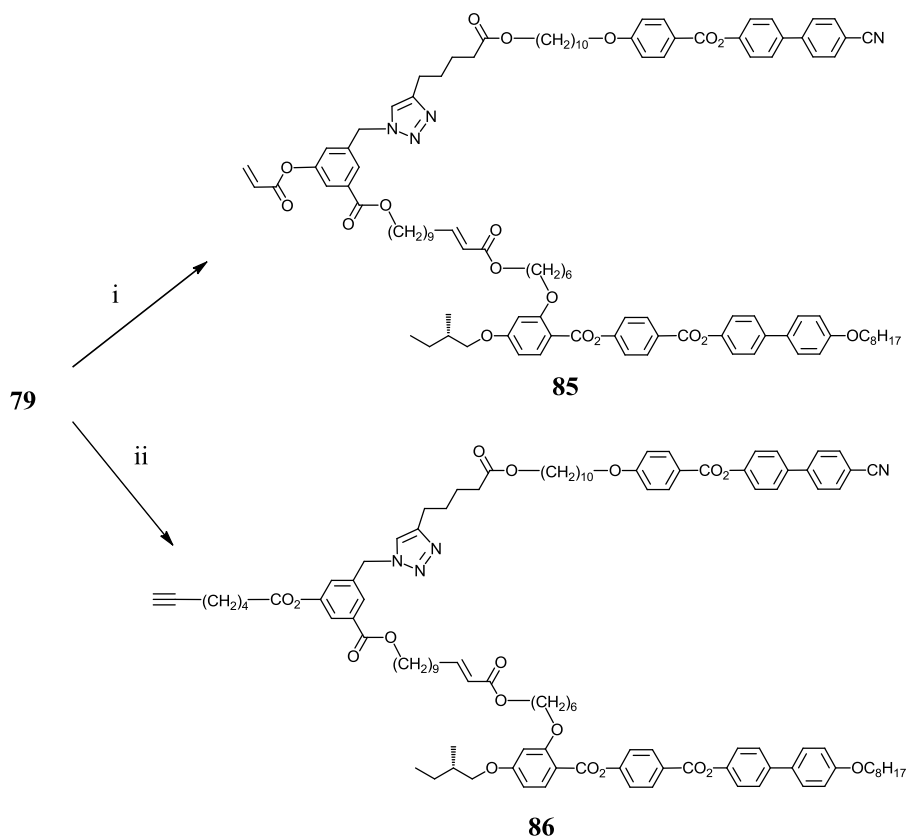
**Figure 6.5** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **83** : a) 9,3 à 6,5 ppm ; b) 5,9 à 3,8 ppm ; c) 2,8 à 0,8 ppm. Note : l'astérisque correspond au signal du solvant.

La réaction de métathèse entre l'oléfine du type II **81** et l'oléfine du type I **83** a été testée (Schéma 6.8). Malheureusement, cette réaction ne nous a pas permis d'obtenir le produit désiré. Ce résultat pourrait être expliqué par l'encombrement stérique du composé **83**. Il est possible que le comportement formé par la réaction click empêche la formation de la nouvelle double liaison C=C entre la chaîne oléfinique de ce composé et celle du composé **81**.

Schéma 6.8 i) Catalyseur de Grubbs II,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec,  $40^\circ\text{C}$ .

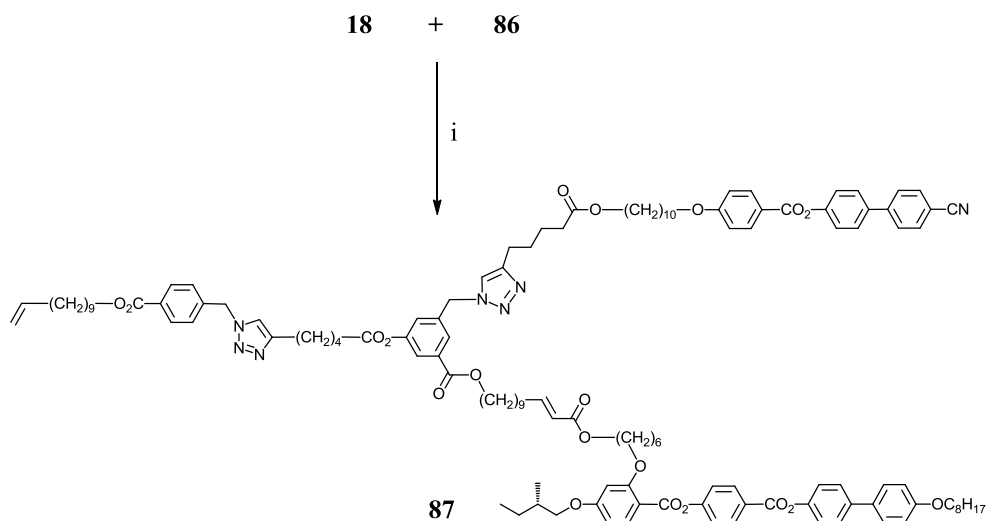
### 6.2.4 Fonctionnalisation des dendrons sur monomère du type AB

La fonctionnalisation des dendrons Janus de première génération sur le monomère du type AB **18** comportant un groupement azoture et une oléfine du type I (qui est décrit dans le chapitre 4) a été étudiée. Tout d'abord, l'oléfine du type II **85** et l'alcyne **86** sont synthétisés. La réaction entre le chlorure d'acryloyle et le phénol **79** en présence de triéthylamine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec conduit à l'oléfine du type II **85**. L'alcyne **86** est obtenu par l'estérification entre l'alcool **79** et l'acide 4-heptynoïque en présence de DCC et de DPTS dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (Schéma 6.9).



**Schéma 6.9** i) Chlorure d'acryloyle, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, -5°C, 30 minutes, 96% ; ii) acide 4-heptynoïque, EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 nuit, t.a., 87%.

Le couplage entre l'alcyne **86** et le monomère du type AB **18** en présence de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O et d'ascorbate de sodium dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O donne le composé **87** (Schéma 6.10).



**Schéma 6.10** i) CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, NaAsc, THF/H<sub>2</sub>O, t.a., 1 nuit, 70%.

La réaction de métathèse entre l'oléfine du type II **85** et l'oléfine du type I **87** a lieu en présence du catalyseur de Grubbs II (Schéma 6.11). Le composé **89** contenant un dendron Janus de première génération et un mésogène chiral est obtenu avec un rendement faible (15%).

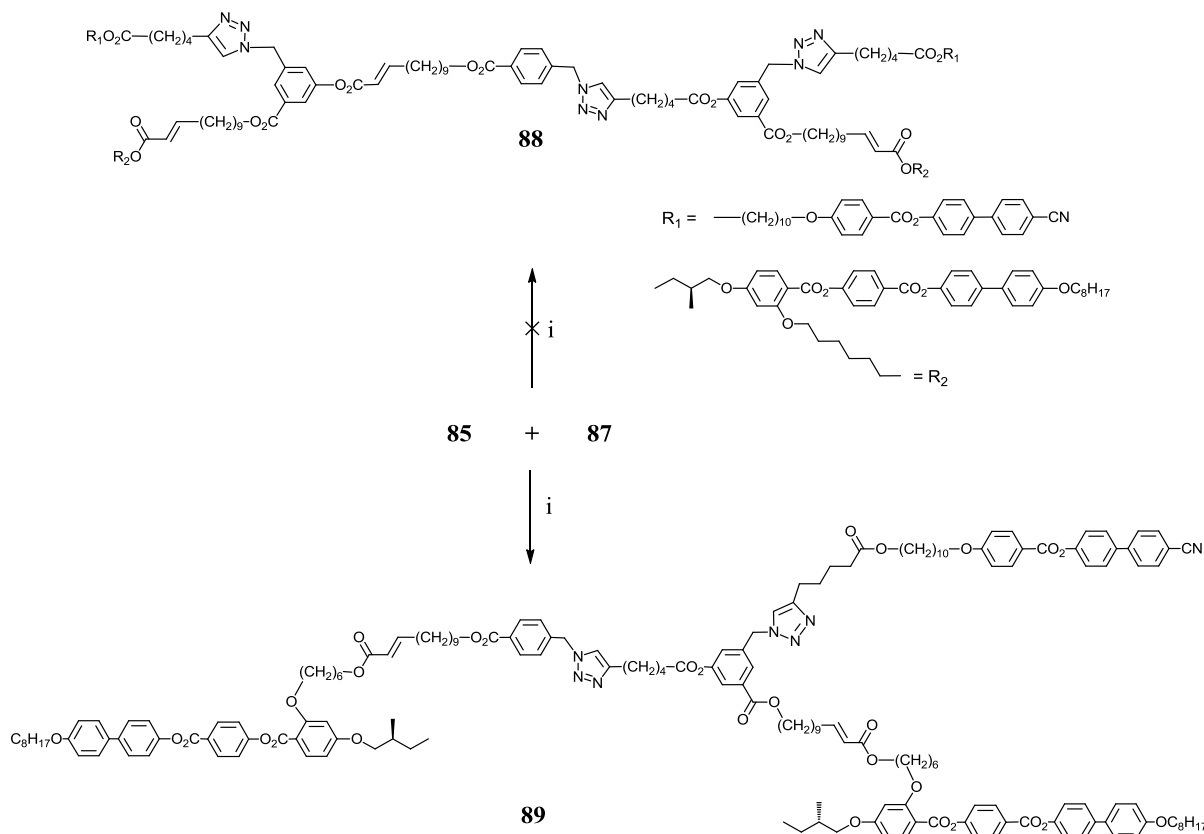
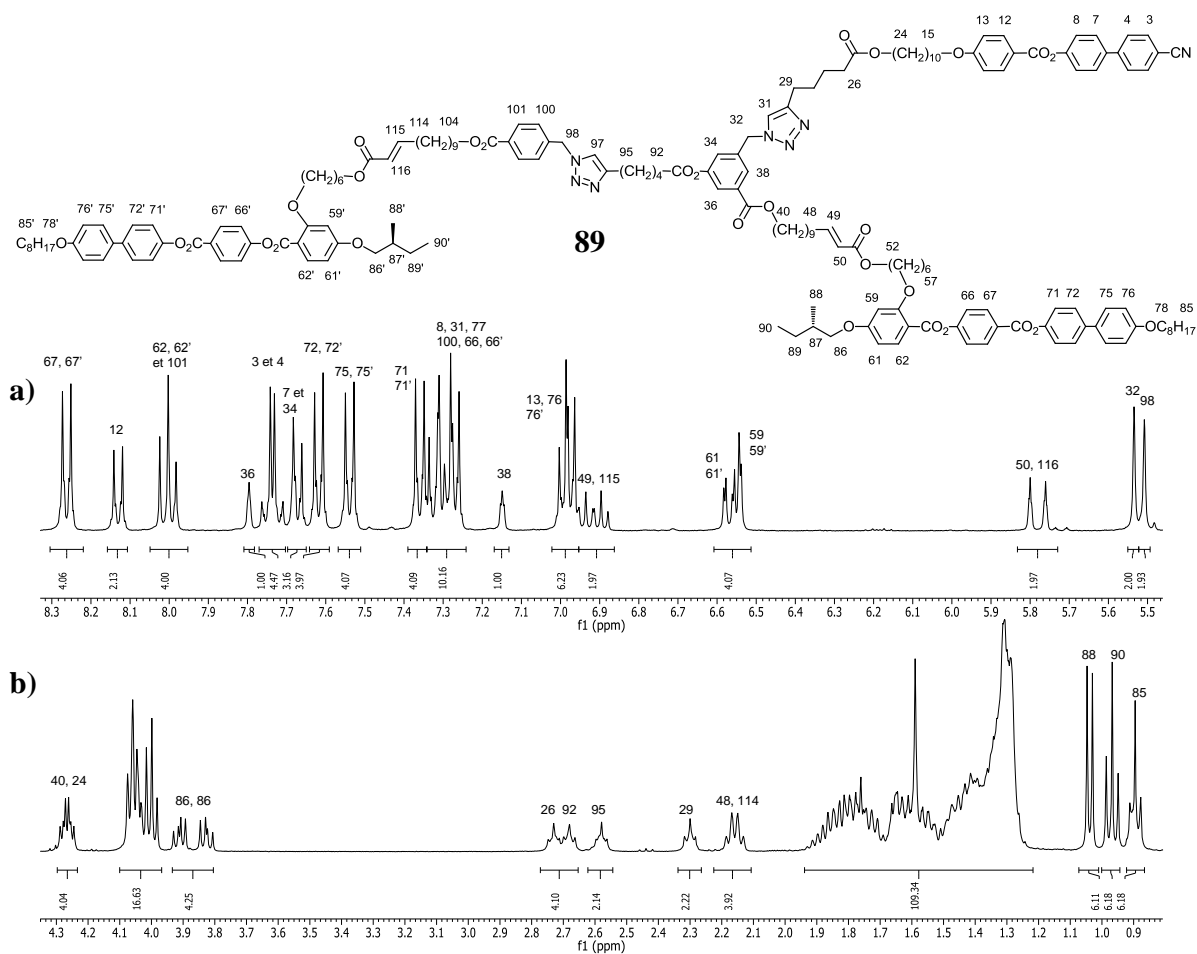
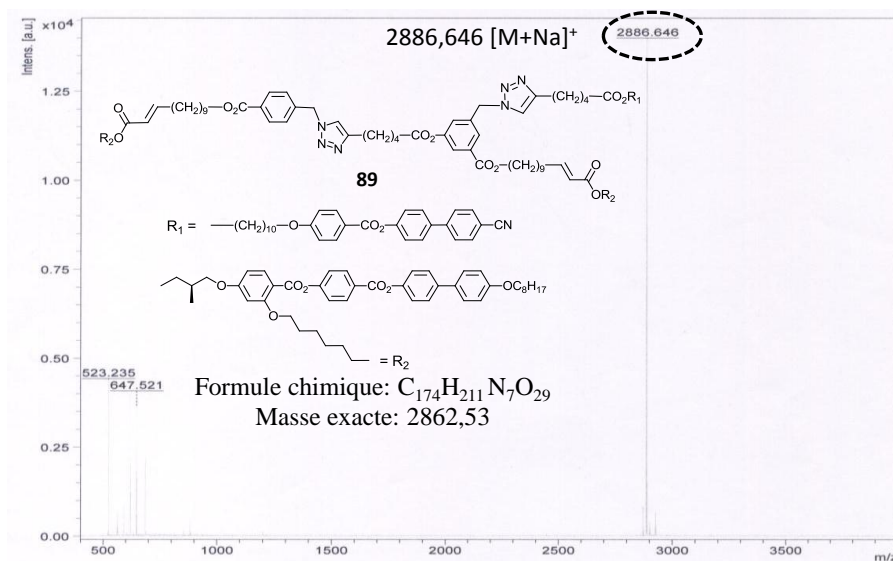


Schéma 6.11 i) Catalyseur de Grubbs II,  $CH_2Cl_2$  sec,  $40^\circ C$ , 16h.

La figure 6.6 représente le spectre RMN- $^1H$  du composé **89**. Les intégrales des protons montrent que ce composé contient deux unités du mésogène chiral et une unité du mésogène cyanobiphényle. Nous observons des signaux à 6,92 ppm correspondant aux protons oléfiniques 49 et 115, et des signaux à 5,78 ppm correspondant aux protons 50 et 116. Le quadruplet à 2,16 ppm correspond aux protons 48 et 114. Les protons 32 et 98 apparaissent sous la forme d'un singulet à 5,53 et 5,51 ppm, respectivement. Les protons 31 et 97 des triazoles apparaissent à 7,32 ppm superposés avec les doublets des autres protons aromatiques. La structure du composé **89** est donc confirmée par RMN- $^1H$ . De plus, le spectre de masse montre un pic à 2886,65  $[M+Na]^+$  correspondant à la masse exacte du composé **89** (Figure 6.7).

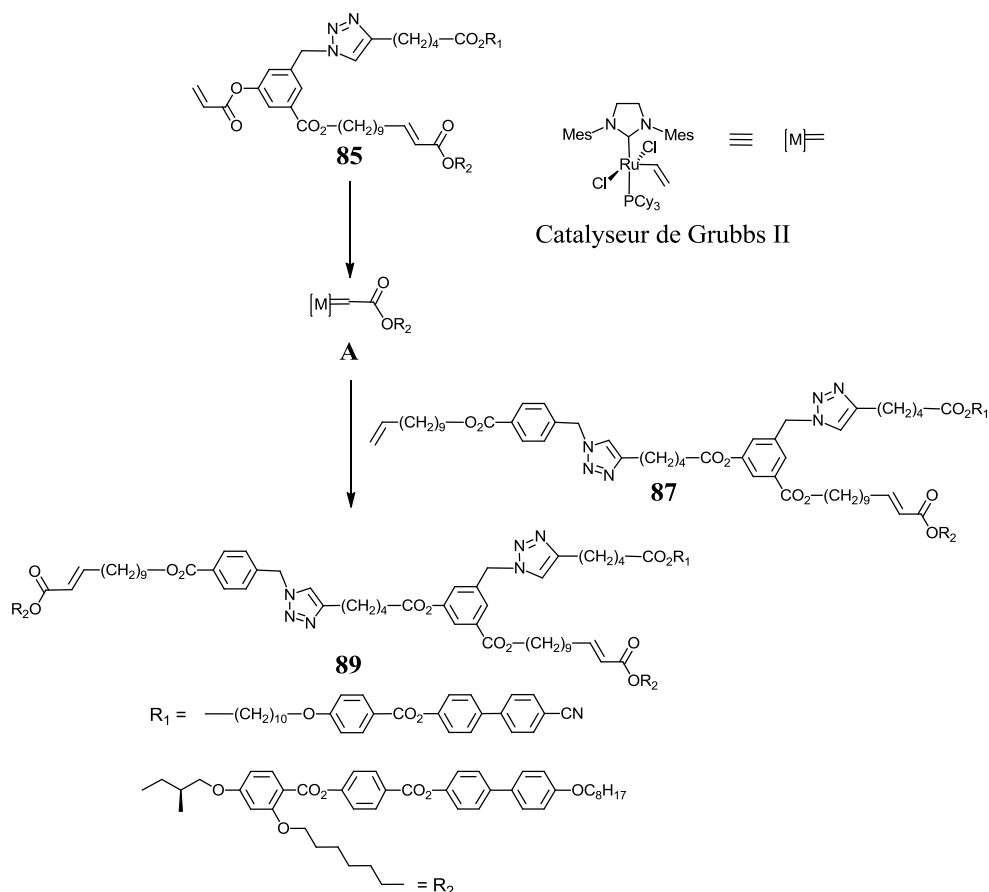


**Figure 6.6** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **89** : a) zones des protons aromatiques et oléfiniques (de 8,3 à 5,4 ppm), b) zones des protons aliphatiques (de 4,3 à 0,9 ppm).



**Figure 6.7** Spectre de masse du composé **89**.

La réaction entre le composé **85** et le composé **87** ne donne pas le produit désiré **88**. Sur la base des résultats obtenus, nous proposons une hypothèse pour la formation du composé **89**. Dans les conditions de la métathèse croisée avec la présence du catalyseur Grubbs II, le composé **85** est dégradé pour former un complexe du ruthénium contenant l'oléfine du type II du mésogène chiral **A**. Cet intermédiaire réagit avec le composé **87** pour donner le composé **89** en présence du catalyseur de Grubbs II (Schéma 6.8).



**Figure 6.8** Hypothèse de la formation du composé **89**.

### 6.3 Propriétés mésomorphes

Les températures de transitions de phases ainsi que les changements de l'enthalpie des composés sont reportées dans le tableau 6.1.

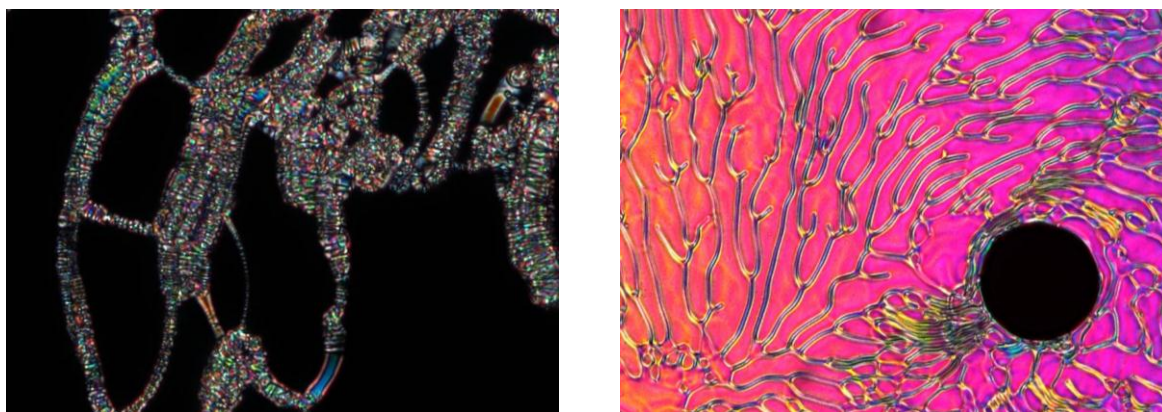
Tableau 6.1 Températures et enthalpies de transitions.

Composé	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>11</b>	-	Cr → N*	93	44,6
		N* → I	115	0,5
<b>77</b>		Cr → SmA	112	72,6
		SmA → N	157	1,5
		N → I	159	0,6
<b>78</b>	12	SmA → I	91	1,33
<b>79</b>	26	SmA* → N*	112	1,37
		N* → I	120	1,01
<b>80</b>	18	SmA* → N*	62	0,35
		N* → I	96	1,27
<b>81</b>	11	SmA* → N*	58	0,36
		N* → I	89	0,78
<b>82</b>	7	SmA* → N*	52	0,60
		N* → I	83	1,85
<b>83</b>	17	SmA* → N*	49	0,16
		N* → I	63	0,53
<b>85</b>	16	SmA* → N*	89	0,22
		N* → I	102	0,28
<b>86</b>	7	SmA* → N*	81	0,77
		N* → I	93	0,70
<b>87</b>	7	SmA* → N*	54	0,61
		N* → I	63	0,36

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup> SmA = phase smectique A, SmA\* = phase smectique A chirale, N = phase nématique, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

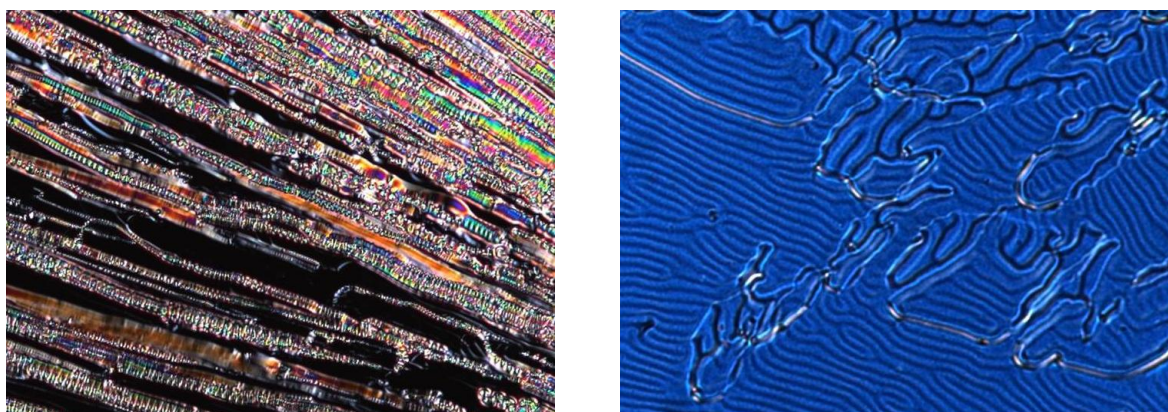
Le mésomorphisme de l'oléfine du type II **11** qui est décrit dans le chapitre 3 est donné ici pour rappel. L'alcyne **77** présente une phase smectique A et une phase nématique et le composé **78** développe une phase smectique A. On remarque que la température d'isotropisation de l'intermédiaire triazole **78** est plus basse de 60°C que celle de l'alcyne correspondant **77**.

Le dendron de première génération **79** présente des propriétés mésomorphes en accord avec les deux mésogènes constitutifs. Ce composé développe une phase smectique A chirale, caractérisée par l'apparition de coniques focales et des zones homéotropes, et une phase nématique chirale, caractérisée par la formation d'une texture « fingerprint » (Figure 6.9).

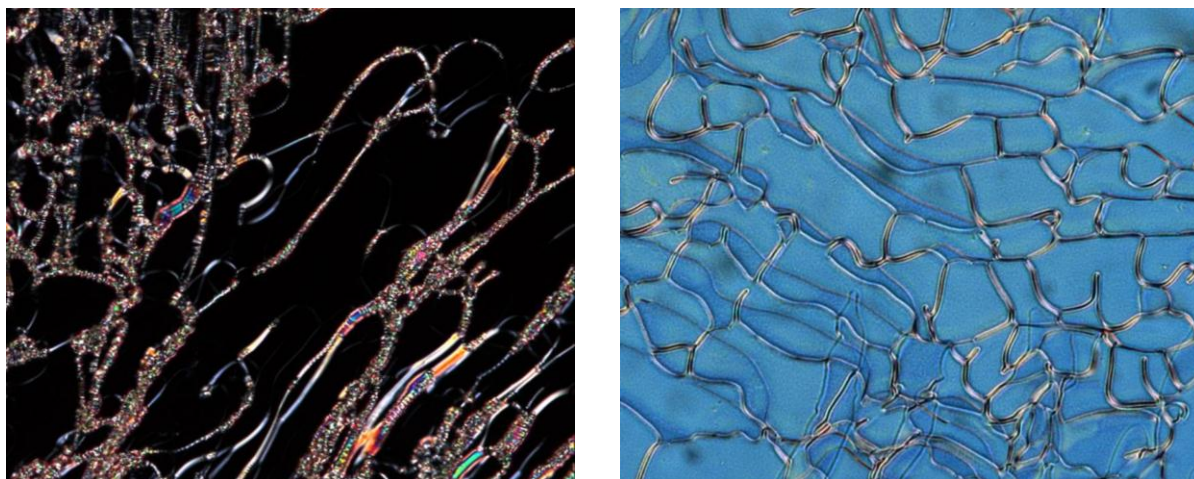


**Figure 6.9** Textures de la phase smectique A chirale à 97°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 105°C (à droite) du composé **79**.

Tous les dendrons du type **80-87** présentent une phase smectique A chirale et une phase nématique chirale. Les figures 6.10 et 6.11 représentent les mésophases de l'oléfine du type II **85** et de l'alcyne **86**. Nous trouvons que l'isotropisation des dérivés **80-87** est plus basse que celle du dendron correspondant **79**.

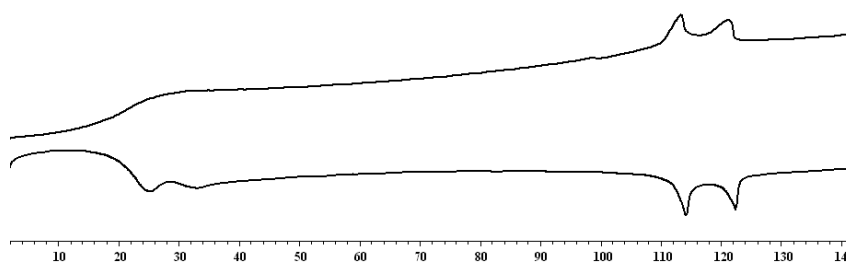


**Figure 6.10** Textures de la phase smectique A chirale à 81°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 96°C (à droite) du composé **85**.



**Figure 6.11** Textures de la phase smectique A chirale à 76°C (à gauche) et de la phase nématique chirale à 89°C (à droite) du composé **86**.

La figure 6.12 représente le thermogramme du dendron de première génération **79**.



**Figure 6.12** Thermogramme du composé **79**

## 6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des dendrons contenant un mésogène cyanobiphényle et un mésogène chiral par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Le dendron de première génération a été élaboré et réagit avec le monomère ABC pour augmenter la génération du dendrimère. La fonctionnalisation par la chimie click a bien fonctionné. En revanche, le couplage par métathèse croisée n'a rien donné en raison de l'encombrement stérique. Par conséquent, nous n'avons pas pu synthétiser le dendron de deuxième génération. D'autre part, la fonctionnalisation des dérivés du dendron sur le monomère du type AB a été étudiée. Cette combinaison n'a pas donné le composé souhaité contenant deux dendrons. Les résultats montrent que le composé contenant un dendron de première génération et un mésogène chiral a été formé.

Tous les composés obtenus sont liquides-cristallins. Le dendron de première génération et ses dérivés présentent une phase smectique A chirale et une phase nématique chirale. Ces composés pourraient nous permettre de synthétiser de nouveaux matériaux qui seront présentés dans la partie de perspectives.

## **7 Collaboration**



## 7.1 Introduction

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un composé présentant une phase nématique chirale et des propriétés fluorescentes. Ce composé est synthétisé par amidation entre une unité difluoro-bora-diaza-*s*-indacène (Bodipy) et le dendron nématique chirale de deuxième génération (Figure 7.1). Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse des dérivés **90** et **91** du dendron chirale de deuxième génération ainsi que leurs propriétés mésomorphes. La synthèse du composé **92** est réalisée par le groupe de Raymond Ziessel à Strasbourg.

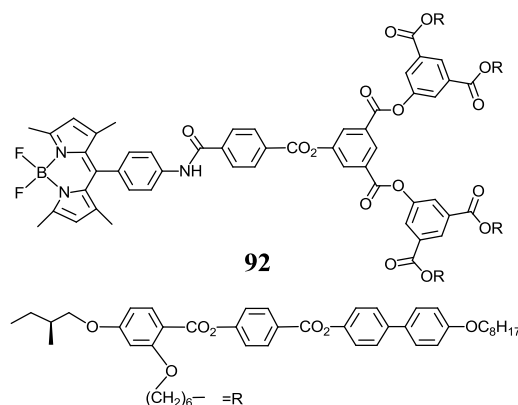


Figure 7.1 Structure du composé **92**.

## 7.2 Synthèses

Une estérification entre le 4-carboxybenzaldéhyde et la fonction phénol du dendron chirale de deuxième génération **39** en présence de DCC et de DPTS donne l'aldéhyde **90**. Une oxydation de ce dernier par NaClO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H conduit à l'acide **91**. L'amidation entre la fonction amine de Bodipy et l'acide **91** est réalisée par le groupe de Raymond Ziessel pour donner le composé **92** (Schéma 7.1).

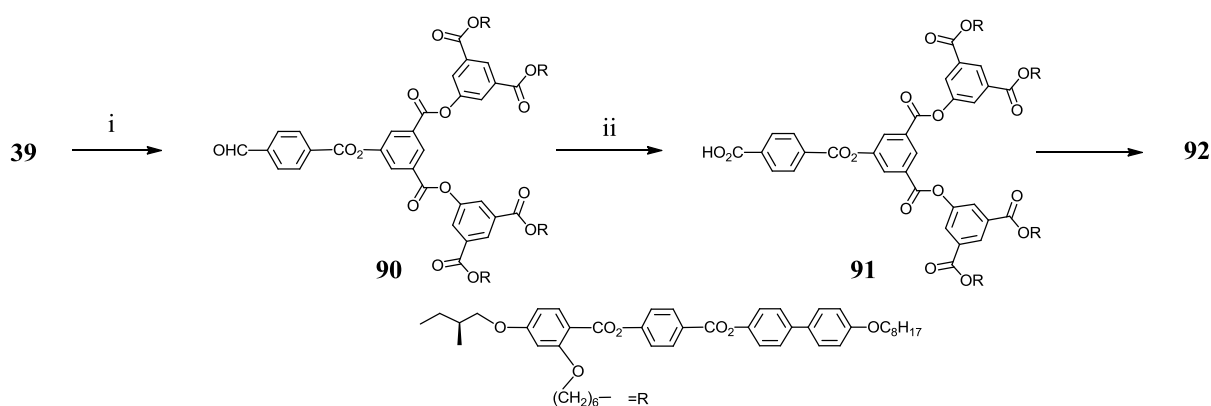


Schéma 7.1 i) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24 h, 73% ; ii) NaClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H, THF, H<sub>2</sub>O, t.a. 4 h, 85%.

### 7.3 Propriétés mésomorphes

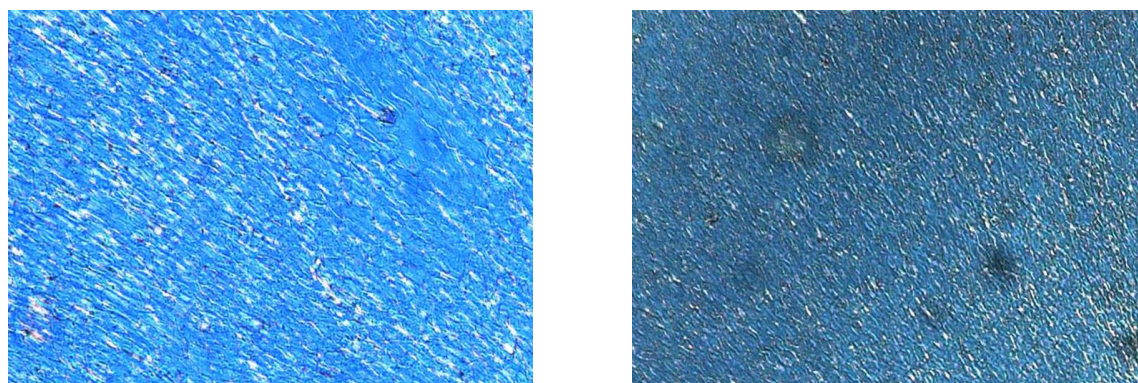
Les températures de transitions de phases ainsi que les changements de l'enthalpie des composés sont reportées le tableau 7.1.

**Tableau 7.1** Températures et enthalpies de transitions.

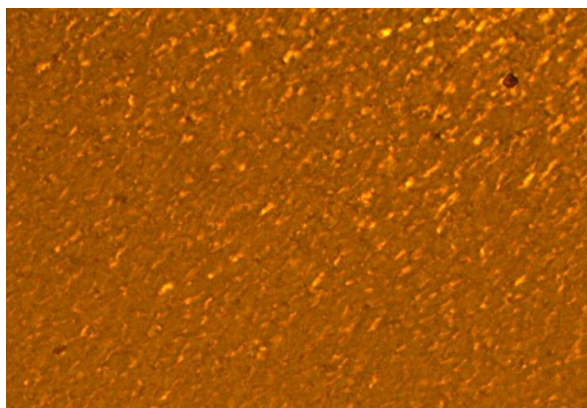
Composé	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	Transition <sup>b</sup>	Température (°C)	ΔH (kJ/mol)
<b>90</b>	45	N* → I	97	1,0
<b>91</b>	51	N* → I	105	1,3
<b>92</b>	64	N* → I	96	1,2

<sup>a</sup> T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse ; <sup>b</sup> SmA = phase smectique A, N\* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

Les trois composés présentent une phase nématique chirale caractérisée par les textures planes de Grandjean (Figures 7.2 et 7.3).

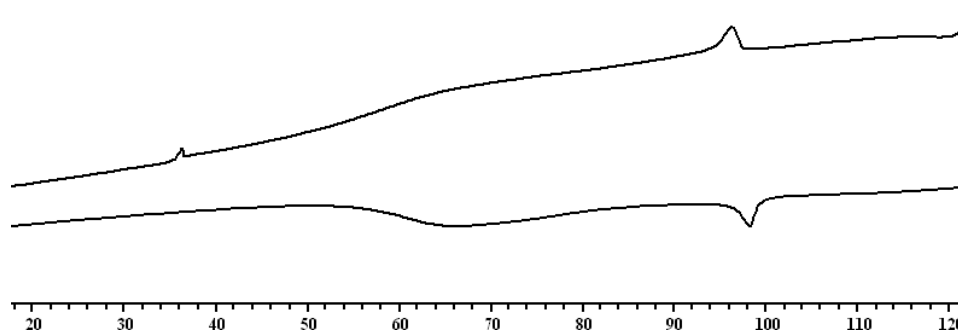


**Figure 7.2** Textures de la phase nématique chirale à 93°C du composé **90** (à gauche) et à 97°C du composé **91** (à droite).



**Figure 7.3** Texture de la phase nématique chirale à 93°C du composé **92**.

Les transitions entre la phase nématique chirale et le liquide isotrope N\*- I et les températures de transition vitreuse des composés ont été déterminées par DSC. La figure 7.4 présente le thermogramme du composé **92**.



**Figure 7.4** Thermogramme du composé **92**.

## 7.4 Conclusion

Par cette collaboration, nous avons synthétisé un nouveau dendrimère mésomorphe fluorescent. Nous trouvons que la présence de l'unité de Bodipy ne perturbe pas la formation de la mésophase du précurseur. Le dendrimère obtenu présente donc une phase nématique chirale.



## **8 Conclusions et perspectives**



## 8.1 Conclusions

L'utilisation des réactions de métathèse croisée et de chimie click nous a permis d'élaborer des nouveaux matériaux liquides-cristallins.

Dans la première partie, nous avons synthétisé quatre composés par métathèse croisée. L'étude des propriétés mésomorphes des composés obtenus a montré que la formation de la double liaison centrale obtenue par métathèse croisée ne perturbe pas la formation des mésophases. Les mesures de diffraction des rayons X ont permis d'identifier la structure supramoléculaire des composés dans l'état liquide-cristallin. Par ce travail, nous avons pu conclure que la métathèse croisée est un nouvel outil permettant de synthétiser de nouveaux matériaux liquides-cristallins.

Dans la deuxième partie, l'objectif que nous nous étions fixé a été atteint puisque neuf dendrimères Janus ont été synthétisés par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée. Les composés obtenus présentent un comportement liquide-cristallin en accord avec la structure des dendrons constitutifs. Ces résultats ont montré que la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée est une nouvelle méthodologie efficace pour élaborer des dendrimères liquides-cristallin du type Janus.

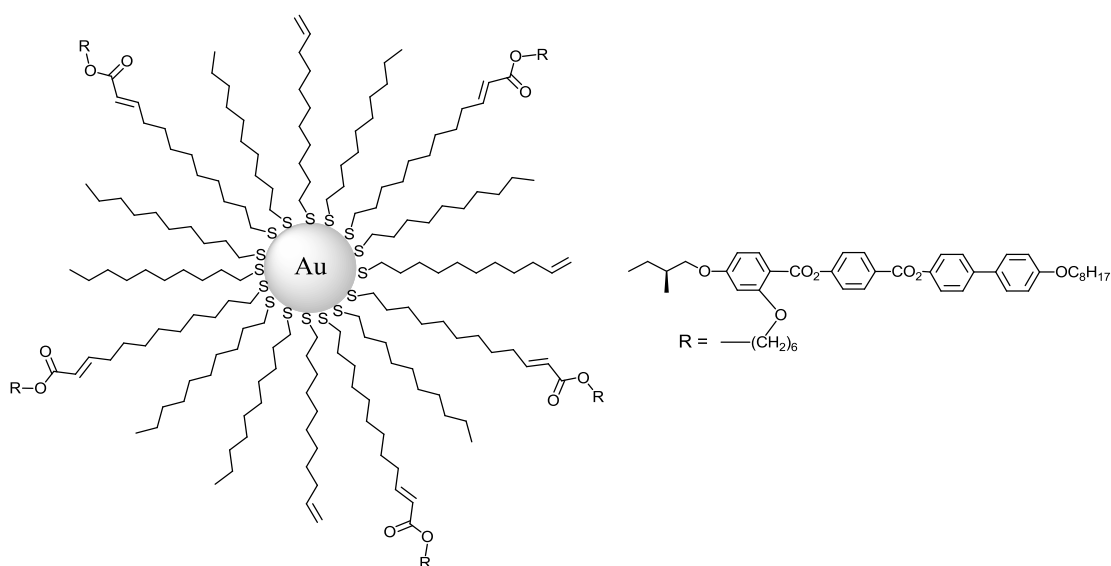
Dans la troisième partie, nous avons étudié la synthèse convergente de dendrons par une double réaction de métathèse croisée. Les dendrons de première génération ont été obtenus par la réaction entre un cœur  $AB_2$  et l'oléfine du type II du mésogène chiral ou du mésogène cyanobiphényle. La deuxième réaction de métathèse croisée entre le cœur  $AB_2$  et des oléfines du type II du dendron chiral de première génération n'a pas donné les produits souhaités. Le sous-produit contenant un dendron chiral de première génération et un mésogène chiral a été obtenu. En outre, les oléfines du type II se sont dégradées et ont reformé le dendron de première génération. Nous n'avons donc pas synthétisé des dendrons de deuxième génération par métathèse croisée.

Dans la quatrième partie, la synthèse de dendrons par la combinaison de la chimie click et de la métathèse croisée a été réalisée. Le dendron de première génération contenant un mésogène cyanobiphényle et un mésogène chiral a été synthétisé. Le dendron de deuxième génération n'a pas été élaboré puisque le couplage par métathèse croisée n'a pas fonctionné en raison de l'encombrement stérique.

La synthèse des dendrons de première génération et de ses dérivés ont donné des résultats intéressants puisque des propriétés mésomorphes ont été obtenues. Ces dendrons pourraient être utilisés pour des couplages avec le ferrocène ou d'autres dendrons et la fonctionnalisation sur des nanoparticules d'or ou des nanotubes de carbone.

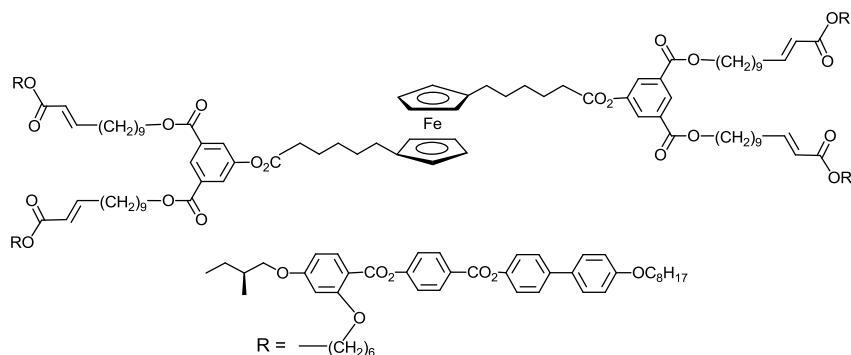
## 8.2 Perspectives

La synthèse de nanoparticules d'or liquides-cristallines par métathèse croisée a été testée dans notre groupe et les essais n'ont pas donné beaucoup de résultats positifs. En faisant la réaction de métathèse croisée, nous trouvons que l'utilisation de l'oléfine du type II **11** contenant un mésogène branché chiral a toujours donné les produits souhaités avec un très bon rendement. Pour cette raison, la fonctionnalisation du composé **11** sur nanoparticules d'or devrait être réalisée (Figure 8.1).



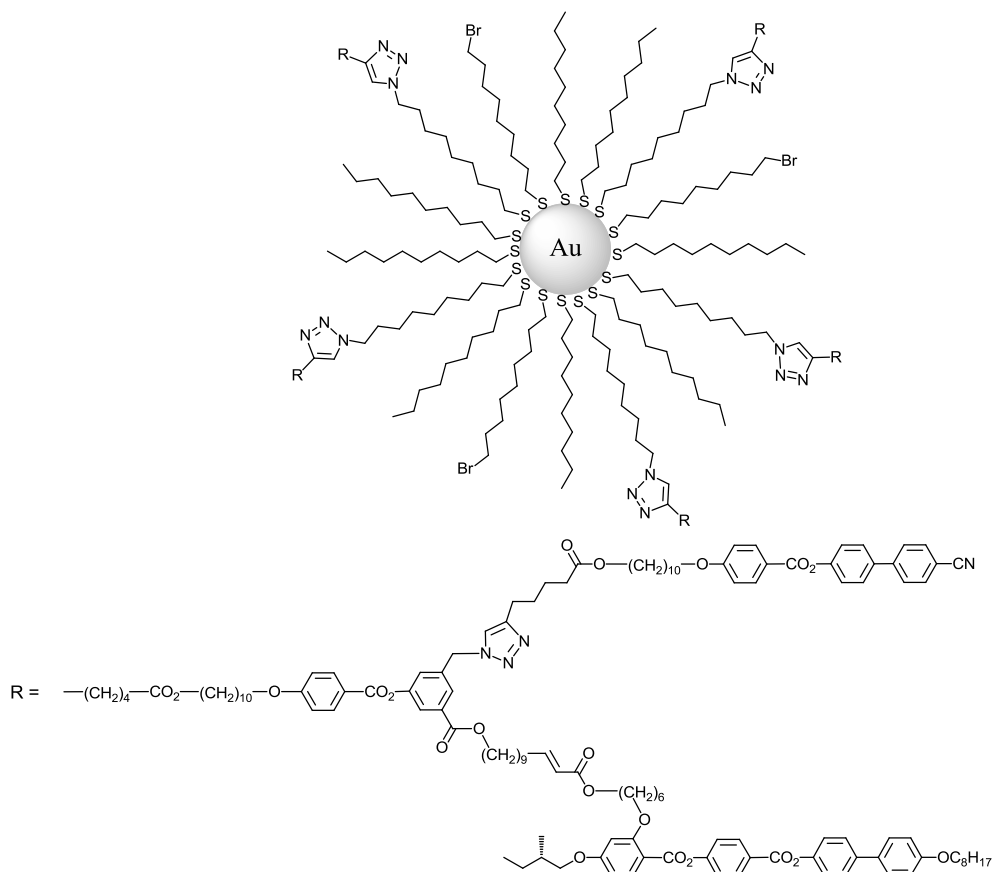
**Figure 8.1** Structure des nanoparticules d'or décorées de mésogènes chiraux par métathèse croisée.

Dans le chapitre 5, nous avons synthétisé le dendron chiral de première génération **58** par métathèse croisée. Il serait intéressant de fonctionnaliser le composé **58** sur le noyau du ferrocène afin de concevoir des ferrocènes mésomorphes (Figure 8.2).

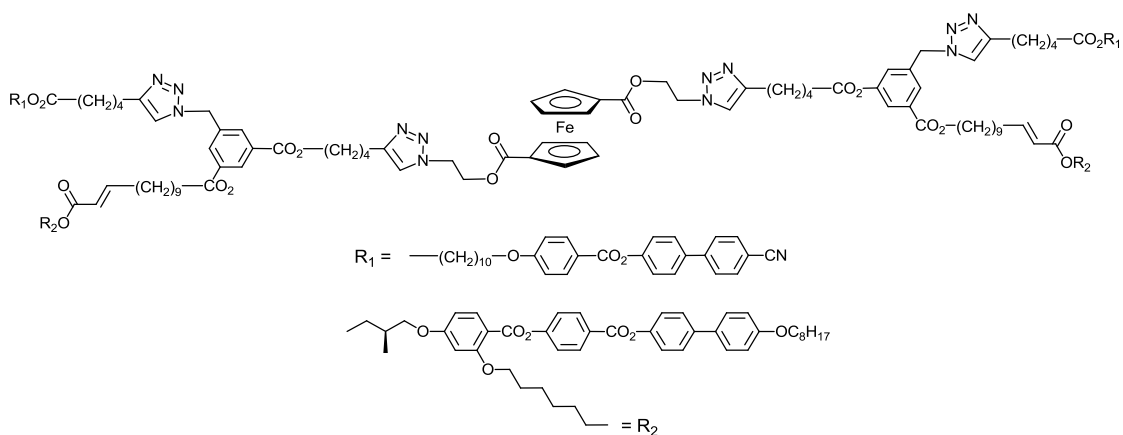


**Figure 8.2** Structure d'un dérivé du ferrocène contenant des dendrons synthétisés par métathèse croisée.

Sur la base des composés obtenus dans le chapitre 6, nous proposons plusieurs possibilités pour continuer cette étude. La fonctionnalisation du dendron de première génération sur des nanoparticules d'or par chimie click pourrait donner de nouveaux matériaux liquides-cristallins présentant des propriétés intéressantes (Figure 8.3). D'autre part, des dendrons Janus pourraient aussi être greffés sur le ferrocène (Figure 8.4). En outre, le composé « clé » **76** nous permettrait de coupler simultanément trois unités indépendantes pour élaborer des macromolécules mésomorphes poly(fonctionnelles).



**Figure 8.3** Structure des nanoparticules d'or dendronisées par chimie click.



**Figure 8.4** Structure d'un dérivé du ferrocène synthétisé par chimie click.



## **9 Partie expérimentale**



## 9.1 Réactifs, gaz et solvants

### 9.1.1 Réactifs

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° CAS
(S)-(+)-1-bromo-méthylbutane		Aldrich	99%	534-00-9
1,10-Décane-1,10-diol		Fluka	≥95%	112-47-0
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	BDU	Acros	98	6674-22-2
10-Undécène-1-ol		Aldrich	98%	112-43-6
1-Bromodécane		Fluka	≥97%	112-29-8
1-bromohexanol		Aldrich	97%	111-25-1
1-Bromooctane		Fluka	99%	111-83-1
2,4-dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	2150-47-2
3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	2150-44-9
4-(Chlorométhyl) benzoïque acide		Aldrich	98%	1642-81-5
4,4'-dihydroxybiphényle		Fluka	98%	92-69-3
4-benzyloxybenzoïque		Fluka	98%	58249-83-5
4-carboxybenzaldéhyde		Fluka	98%	619-66-9
4-Hydroxy-4'-cyanobiphényle		Aldrich	97%	19812-93-2
4-Hydroxybutyl acrylate		Aldrich	90 %	2478-10-6
5-Hexène-1-ol		Aldrich	98%	832-41-0
5-Hydroxyisophtalate de diméthyle		Aldrich	98%	13036-02-7

Acide bromhydrique	HBr	Acros	48%	10035-10-6
Acid sulfamique	H <sub>2</sub> N.SO <sub>3</sub> H	Aldrich	98%	5329-14-6
Acide 10-bromodécanoïque		Aldrich	95%	50530-12-6
Acide 4-(chlorométhyl)benzoïque		Aldrich	95%	1642-81-5
Acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique		Aldrich	99 %	58574-03-1
Acide 4-hydroxybenzoïque		Acros	99%	99-96-7
Acide 4-pentynoïque		Aldrich	99%	6089-09-4
Acide 5-hydroxyisophtalique		Acros	99%	618-83-7
Acide 6-heptynoïque		Aldrich	90%	30964-00-2
Acide acétique glacial		Carlo Erba	99,9%	64-19-7
Acide bromhydrique		Acros	48%	10035-10-6
Acide para-toluène sulfonique monohydraté	p-TsOH	Acros	99%	6192-52-5
Acide téréphtalic		Aldrich	98%	100-21-0
Ascorbate de sodium	NaAsc	Aldrich	98%	134-03-2
Azoture de sodium	NaN <sub>3</sub>	Fluka	Purum	26628-22-8
Benzyl alcohol		Aldrich	≥99 %	100-51-6
Bromure de benzyle		Fluka	98%	100-39-0
Catalyseur de Grubbs de 2 <sup>ème</sup> génération		Aldrich		246047-72-3
Chlorite de sodium	NaClO <sub>2</sub>	Aldrich	purum	7758-19-2
Chlorure d'acryloyle		Fluka	97%	814-68-6

Chlorure de sodium	NaCl	Fluka	Techn.	7647-14-5
Chlorure de tert-butyldiméthylsilyle	TBDMSCl	Fluka	97%	18162-48-6
Diéthyl azodicarboxylate	DEAD	Fluka	40%	1972-28-7
Diméthyl 5-hydroxyisophtalate		Aldrich	98%	13036-02-7
Di-tert-butylpyridine	DTPB	Acros	97%	585-48-8
Ether couronne 18C6	18C6	Acros	99%	17455-13-9
Ether monobenzyle de l'hydroquinone		Fluka	≥ 99%	103-16-2
Fluorure de tétrabutyl ammonium	TBAF	Acros	1M dans THF	429-41-4
Hydrogène-carbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	Fluka	Techn.	144-55-8
Hydroxyde de potassium	KOH	Fluka	Purum	1310-58-3
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	> 97 %	1310-73-2
Hydruure de lithium et d'aluminium	LiAlH <sub>4</sub>	Fluka	97%	16853-85-3
Méthyle chloroformate		Aldrich	99%	79-22-1
N-(3-Diméthyleaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide	EDC	Fluka	≥ 97%	1892-57-5
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	99%	538-75-0
N,N'-Diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	99%	1122-58-3
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Aldrich	10% Pd	7440 05 03
S (+)-2-octanol		Fluka	≥ 99%	6169-06-8
Sulfate de cuivre hydraté	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O		purum	7758-99-8

Sulfate de magnésium		Fluka	Techn.	7487-88-9
Tétrafluoroborate de zinc(II)		Aldrich		27860-83-9
Tribromure de phosphore	PPh <sub>3</sub>	Fluka	98%	7789-60-8
Triéthylamine		Acros	99%	121-44-8

### 9.1.2 Gaz

L'argon (type 46), l'azote (type 45) et l'hydrogène (technique, 99,99%) proviennent de la société Carbagas.

### 9.1.3 Solvants

#### 9.1.3.1 Solvants techniques

Les solvants techniques sont utilisés pour les extractions, pour certaines réactions ainsi que pour les purifications par chromatographie (chromatographie sur colonne ou sur couche mince). Les solvants techniques sont préalablement distillés à l'évaporateur rotatif.

Solvants standards	Point d'ébullition [°C]	Vide en mbar pour un point d'ébullition à 40 °C	Provenance
Acétate d'éthyle	77	240	Reactolab SA
Acétone	56	556	Reactolab SA
Chloroforme	62	474	Reactolab SA
Dichlorométhane	40	Atmosphérique	Reactolab SA
Diéthyl éther	35	Atmosphérique	Reactolab SA
Heptane	98	120	Reactolab SA
Méthanol	65	332	Reactolab SA
Toluène	111	77	Reactolab SA
Tetrahydrofurane	67	357	Reactolab SA

### 9.1.3.2 Solvants non distillés

Butanone : Acros, 99+%, extra pure

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Acros, stabilisé avec aniline

Ethanol : Acros, p.a.

Méthanol : Acros, p.a.

DMF : Acros, p.a.

### 9.1.3.3 Solvants distillés

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : préséché sur CaCl<sub>2</sub>, puis distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

THF : préséché sur KOH, puis distillé sur K/benzophénone

Acétone : préséché sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, puis distillé sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 9.1.3.4 Solvants deutérés

CDCl<sub>3</sub> : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,8%

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

DMSO : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

## 9.2 Techniques expérimentales

### 9.2.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont effectuées au moyen de couches minces (0,2 mm d'épaisseur) avec du gel de silice 60 F<sub>254</sub> (indicateur de fluorescence) sur aluminium (Merck).

### 9.2.2 Chromatographie sur colonne (CC)

Pour les chromatographies sur colonnes, différents gels de silice Brunshwig sont utilisés : 63-200 µm pour le grain le plus épais et 32-63 µm pour le grain le plus fin. L'éluant utilisé est décrit pour chaque produit dans la partie expérimentale. Toutes les CC sont réalisées sous pression atmosphérique avec des solvants distillés non séchés. Pour chaque CC une absorption du produit sur silice 63-200 µm est effectuée. Pour les produits absorbant dans l'UV, un détecteur *UV K-2000 Knauer* est utilisé.

### 9.2.3 Chromatographie colonne sur gel d'exclusion Bio-Rad

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

#### 9.2.4 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectromètre *Brüker AMX-400 (400 MHz)* ou un *Brüker Avance-400* pour toutes les analyses mono et bidimensionnelles. Le standard interne correspond aux solvants résiduels non deutérés :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7,264$  ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5,32$  ppm),  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  ( $\delta = 2,49$  ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet) et m (multiplet). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hz.

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

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

#### 9.2.6 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les chromatographies sont effectuées à l'aide d'une *MOPpe HPLC Waters 600*, d'un contrôleur *Waters 600*, d'un dégazeur *Waters In-Line AF* et d'un détecteur *UV Waters 2487 Dual  $\lambda$  Absorbtion Detector*. Deux colonnes différentes sont utilisées : une analytique (colonne *Waters  $\mu$ Porasil<sup>TM</sup> 10 $\mu\text{m}$  3,9x300 mm*) et une semi-préparative ( *$\mu$ Porasil<sup>®</sup> Silica 10 $\mu\text{m}$  7,8x300 mm*). Concernant la colonne analytique, chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20  $\mu\text{l}$ . Quant à la colonne semi-préparative, le débit est de 3 à 4 ml/min pour des échantillons de 2 ml. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel *Empower Software* (Waters).

#### 9.2.7 Analyse élémentaire (AE)

Les analyses élémentaires sont effectuées par les Laboratoires de Microanalyse Élémentaire de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich).

### 9.2.8 Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées à l'Université de Fribourg sur un spectromètre Brüker FTMS 4,7T BioAPEX II pour l'ionisation electro-spray (ESI) et au Service Analytique Facultaire de l'Université de Neuchâtel sur un spectromètre LCQIT – Finnigan avec ionisation electro-spray (ESI). Débit de gaz principal : 70%, débit de gaz auxiliaire : 15%, tension appliquée sur le spray : 4,5 kV, température du capillaire : 230°C, tension appliquée sur le capillaire : 45 V. Toutes les mesures sont effectuées par introduction directe.

### 9.2.9 Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres IR sont enregistrés avec un spectromètre *Perkin Elmer FT-IR 1720X* en mode transmission. Les nombres d'onde d'absorption sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.2.10 Microscope à lumière polarisée (POM)

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope *AxioscopeZeiss* équipé d'une platine chauffante *Linkam THMS 600* raccordée au processeur *Linkam TMS 91*. Les photographies sont réalisées à l'aide d'une caméra *Fujix Digital Camera HC-300Z* et du logiciel Photoshop ou d'une caméra *AxioCam MRc (Zeiss)* et du logiciel *AxiVision Rel. 4.8..*

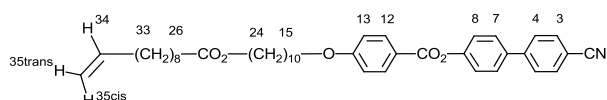
### 9.2.11 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les DSC sont effectuées dans une cellule de mesure *Mettler Toledo DSC822<sup>e</sup>* ou *Mettler DSC1*. Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40  $\mu\text{L}$  sous un flux d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10°C/min. Une mesure consiste en trois cycles de chauffages et de refroidissements. Les données sont traitées par le logiciel *STAR<sup>e</sup>*. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

## 9.3 Synthèses

### Remarque :

- ✓ La synthèse des composés (matériaux de base) dont le numéro de code est suivi (a), est représentée dans l'annexe II.
- ✓ Les composés dont le numéro de code est suivi d'un astérisque (\*), correspondent à des composés nouveaux.



**6\***

Une solution de **5<sup>a</sup>** (973 mg ; 2,00 mmol) et d'acide 10-undécénoïque (552 mg ; 3,00 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (60 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (588 mg, 2,00 mmol) et de l'EDC (0,53 ml ; 3,00 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée 3 fois avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour fournir **6** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 86% (1,10 g).

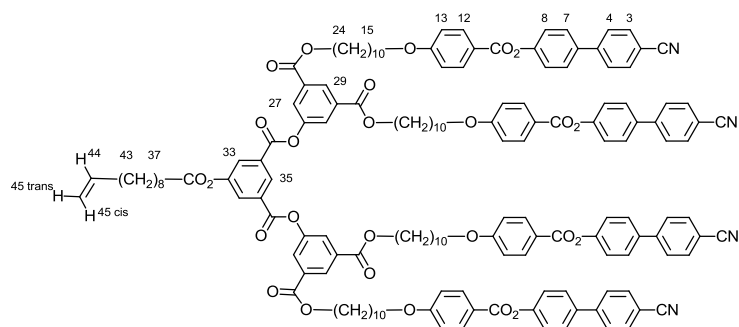
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,14 (d, 2H, H12) ; 7,74 (dd, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,34 (d, 2H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 5,82 (ddt, 1H, H34) ; 5,00 (ddt, 1H, H35 *cis*) ; 4,92 (ddt, 2H, H35 *trans*) ; 4,05 (2t superposé, 4H, H15 et H26) ; 2,27 (t, 2H, H24) ; 2,03 (q, 2H, H33) ; 1,84 (quint, 2H, H27) ; 1,63-1,47 (m, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,73 ; 164,81 ; 163,88 ; 151,80 ; 144,80 ; 139,38 ; 136,80 ; 132,76 ; 132,28 ; 128,39 ; 127,76 ; 122,66 ; 121,38 ; 118,89 ; 114,45 ; 113,92 ; 111,14 ; 68,56 ; 64,30 ; 34,38 ; 33,87 ; 29,56 ; 29,55 ; 29,42 ; 29,40 ; 29,32 ; 29,21 ; 29,19 ; 29,17 ; 29,03 ; 28,78.

Anal. Calc. pour C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>5</sub> (637,86) : C, 77,20; H, 8,06; N, 2,20%.

trouvé : C, 77,08; H, 8,11; N, 2,20%.

MS (ESI) : 660,7 [M+Na]<sup>+</sup>.

**7\***

Une solution de **7<sup>a</sup>** (370 mg ; 0,16 mmol) et d'acide 10-undécénoïque (45 mg ; 0,24 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (20 ml) est refroidie à 0°C. Puis, du DPTS (47 mg ; 0,16 mmol) et de l'EDC (0,10 ml ; 0,56 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. La solution est lavée 3 fois avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le produit brut est alors purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Après précipitation dans de l'AcOEt, le composé **8** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78% (310 mg).

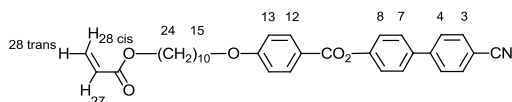
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,90 (t, 1H, H<sub>35</sub>) ; 8,63 (t, 2H, H<sub>29</sub>) ; 8,22 (d, 2H, H<sub>33</sub>) ; 8,15 (d, 8H, H<sub>12</sub>) ; 8,10 (d, 4H, H<sub>27</sub>) ; 7,75-7,62 (série de d, 24H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> et H<sub>7</sub>) ; 7,32 (d, 8H, H<sub>8</sub>) ; 6,97 (d, 2H, H<sub>13</sub>) ; 5,80 (ddt, 1H, H<sub>44</sub>) ; 4,98 (ddt, 1H, H<sub>45</sub> *cis*) ; 4,92 (ddt, 1H, H<sub>45</sub> *trans*) ; 4,36 (t, 8H, H<sub>24</sub>) ; 4,04 (t, 8H, H<sub>15</sub>) ; 2,64 (t, 2H, H<sub>37</sub>) ; 2,04 (q, 1H, H<sub>43</sub>) ; 1,85-1,27 (m, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 171,95 ; 165,01 ; 164,94 ; 163,82 ; 163,14 ; 151,72 ; 151,41 ; 150,65 ; 144,98 ; 139,23 ; 136,82 ; 132,83 ; 132,76 ; 132,54 ; 132,52 ; 132,48 ; 132,43 ; 131,25 ; 129,19 ; 128,96 ; 128,58 ; 128,54 ; 128,53 ; 128,51 ; 128,47 ; 128,43 ; 128,42 ; 127,86 ; 127,85 ; 127,81 ; 127,78 ; 127,77 ; 127,12 ; 122,74 ; 122,69 ; 122,66 ; 122,64 ; 121,35 ; 119,00 ; 114,55 ; 114,49 ; 114,45 ; 114,34 ; 111,14 ; 68,47 ; 66,01 ; 34,36 ; 33,89 ; 29,60 ; 29,56 ; 29,51 ; 29,46 ; 29,38 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,22 ; 29,17 ; 29,00 ; 28,78 ; 26,11 ; 26,07 ; 24,90.

Anal. Calc. pour C<sub>155</sub>H<sub>156</sub>N<sub>4</sub>O<sub>26</sub> (2490,95) : C, 74,74; H, 6,31; N, 2,25%.

trouvé : C, 74,65; H, 6,57; N, 2,17 %.

MS (MALDI) : 2512,08 [M+Na]<sup>+</sup>.

**9\***

Une solution de **5** (486 mg ; 1,00 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis, du chlorure d'acryloyle (0,11 ml ; 1,40 mmol) et de l'EtN<sub>3</sub> (0,19 ml ; 1,40 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est achevée et une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturé (30 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois). La phase organique est lavée avec une solution NaCl saturé et de l'eau déminéralisée et séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé **9** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% (446 mg).

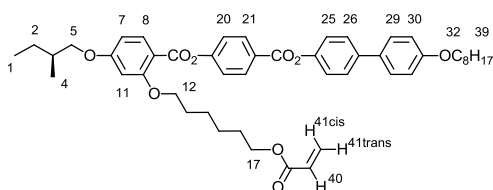
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,16 (d, 2H, H12) ; 7,72 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,64 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 6,99 (d, 2H, H13) ; 6,40 (dd, 1H, H27 *cis*) ; 6,12 (dd, 1H, H26) ; 5,83 (dd, 1H, H27 *trans*) ; 4,16 (t, 2H, H24) ; 4,07 (t, 2H, H15) ; 1,83 (m, 2H, H16) ; 1,68 (m, 2H, H23) ; 1,47-1,33 (m, 12H, H17-H22).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 169,49 ; 164,98 ; 163,86 ; 151,76 ; 145,04 ; 136,86 ; 132,80 ; 132,51 ; 130,57 ; 128,80 ; 128,49 ; 127,85 ; 122,72 ; 121,39 ; 119,02 ; 114,53 ; 111,17 ; 68,50 ; 64,42 ; 29,59 ; 29,56 ; 29,46 ; 29,36 ; 29,24 ; 28,76 ; 26,12 ; 26,05.

Anal. Calc. pour C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub> (525,64) : C, 75,41 ; H, 6,71 ; N, 2,66%.

trouvé : C, 75,21 ; H, 6,84 ; N, 2,73%.

MS (ESI) : 548,6 [M+Na]<sup>+</sup>.

**11\***

Une solution de **10<sup>a</sup>** (500 mg ; 0,69 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (60 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis, du chlorure d'acryloyle (0,08 ml ; 0,97 mmol) et de l'EtN<sub>3</sub> (0,13 ml ; 0,97 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est achevée et une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturé (50 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Après précipitation dans de

l'AcOEt, le composé **11** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (483 mg).

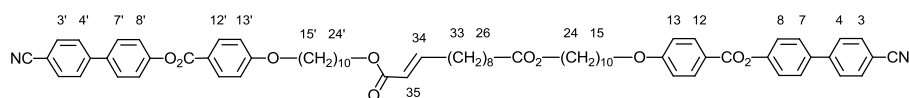
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,27 (d, 2H, H21) ; 8,02 (d, 1H, H8) ; 7,63 (d, 2H, H26) ; 7,55 (d, 2H, H29) ; 7,37 (d, 2H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H25) ; 6,98 (d, 2H, H30) ; 6,58 (dd, 1H, H7) ; 6,55 (d, 1H, H11) ; 6,34 (dd, 1H, H41 *cis*) ; 6,09 (dd, 1H, H40) ; 5,78 (dd, 1H, H41 *trans*) ; 4,11 (t, 2H, H17) ; 4,07 (t, 2H, H12) ; 4,01 (t, 2H, H32) ; 3,94-3,82 (2dd, 2H, H5) ; 1,93-1,77 (m, 5H, H3, H13, H33) ; 1,64-1,23 (m, 14H, chaînes aliphatiques) ; 1,05 (d, 3H, H4) ; 0,98 (t, 3H, H1) ; 0,91 (t, 3H, H39).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,71 ; 166,70 ; 165,09 ; 164,81 ; 163,88 ; 161,86 ; 159,07 ; 155,81 ; 151,80 ; 149,40 ; 144,80 ; 138,76 ; 136,80 ; 134,45 ; 132,76 ; 132,55 ; 132,28 ; 131,67 ; 128,39 ; 128,11 ; 127,76 ; 127,64 ; 122,66 ; 122,35 ; 122,10 ; 121,38 ; 121,23 ; 114,90 ; 114,45 ; 105,75 ; 100,14 ; 73,31 ; 68,88 ; 68,56 ; 68,27 ; 64,31 ; 64,12 ; 34,83 ; 34,36 ; 32,24 ; 31,94 ; 29,55 ; 29,48 ; 29,42 ; 29,40 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,30 ; 29,26 ; 29,21 ; 29,19 ; 29,15 ; 28,78 ; 28,74 ; 28,14 ; 26,16 ; 26,14 ; 26,04 ; 26,03 ; 25,77 ; 25,74 ; 25,08 ; 22,77 ; 16,32 ; 13,97 ; 11,18.

Anal. Calc. pour C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>O<sub>9</sub> (778,98) : C, 74,01; H, 7,50 %.

trouvé : C, 73,88; H, 7,48 %.

MS (ESI) : 801,5 [M+Na]<sup>+</sup>.



**1\***

Un mélange de **6** (128 mg ; 0,20 mmol), de **9** (126mg ; 0,24 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (8,5 mg ; 0,01 mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (8 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/2). Après précipitation dans de l'AcOEt, le composé **1** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 66% (153 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,16 (d, 4H, H12 et H12') ; 7,71 (dd, 8H, H3, H4, H3' et H4') ; 7,63 (d, 4H, H7 et H7') ; 7,33 (d, 4H, H8 et H8') ; 6,98 (d, 4H, H13 et H13') ; 6,94 (dt, 1H, H34) ; 5,81 (dt, 1H, H35) ; 4,12 (d, 2H, H24') ; 4,05 (2t superposé, 6H, H15, H24, H15') ; 2,29 (t, 2H, H26) ; 2,19 (q, 2H, H33) ; 1,83 (m, 4H, H27 et H16') ; 1,63-1,33 (m, chaînes aliphatiques).

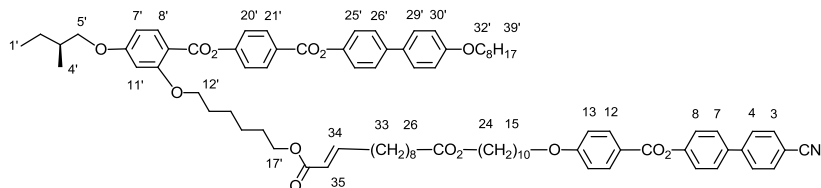
NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,73 ; 167,02 ; 164,81 ; 163,88 ; 151,80 ; 144,80 ; 139,38 ; 136,80 ; 132,76 ; 132,28 ; 128,39 ; 127,76 ; 122,66 ; 121,38 ; 118,98 ; 114,45 ; 113,92 ;

111,14 ; 68,56 ; 64,30 ; 54,06 ; 53,79 ; 53,72 ; 53,52 ; 53,25 ; 52,98 ; 34,38 ; 33,87 ; 29,56 ; 29,55 ; 29,42 ; 29,40 ; 29,32 ; 29,21 ; 29,19 ; 29,17 ; 29,03 ; 28,78 ; 26,03 ; 25,11.

Anal. Calc. pour  $C_{72}H_{82}N_2O_{10}$  (1135,45) : C, 76,16; H, 7,28; N, 2,47%.

trouvé : C, 76,05; H, 7,37; N, 2,48 %.

MS (ESI) : 1157,9  $[M+Na]^+$ .



## 2\*

Un mélange de **6** (96 mg ; 0,15 mmol), de **11** (140 mg ; 0,18 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (6,4 mg ;  $7,50 \cdot 10^{-3}$  mmol, 5 mol%) est dissous dans du  $CH_2Cl_2$  sec (10 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC, (éluant :  $CH_2Cl_2$ /AcOEt 100/2). Après précipitation dans de l'AcOEt, le composé **2** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 63% (131 mg).

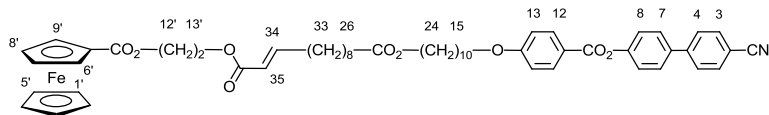
NMR- $^1H$  (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 8,26 (d, 2H, H21') ; 8,14 (d, 2H, H12) ; 8,01 (d, 1H, H8') ; 7,75 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,62 (d, 2H, H26') ; 7,54 (d, 2H, H29') ; 7,35 (2d superposé, 4H, H8 et H20') ; 7,26 (d, 2H, H25') ; 6,99 (2d superposé, 4H, H13 et H30') ; 6,92 (dt, 1H, H34) ; 6,56 (série de d, 2H, H7' et H11') ; 5,79 (dt, 1H, H35) ; 4,08-3,99 (série de t, 10H, H15, H26, H12', H17' et H32') ; 3,94-3,81 (2dd, 2H, H5') ; 2,26 (t, 2H, H24) ; 2,16 (q, 2H, H33) ; 1,92-1,77 (m, 7H, H 27, H3', H13' et H33') ; 1,67-1,33 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H4' ; 0,97 (t, 3H, H1') ; 0,90 (t, 3H, H39').

NMR- $^{13}C$  (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) : 173,71 ; 166,70 ; 165,09 ; 164,81 ; 163,88 ; 161,86 ; 159,07 ; 155,81 ; 151,80 ; 149,40 ; 144,80 ; 138,76 ; 136,80 ; 134,45 ; 132,76 ; 132,55 ; 132,28 ; 131,67 ; 128,39 ; 128,11 ; 127,76 ; 127,64 ; 122,66 ; 122,35 ; 122,10 ; 121,38 ; 121,23 ; 114,90 ; 114,45 ; 105,75 ; 100,14 ; 73,31 ; 68,88 ; 68,56 ; 68,27 ; 64,31 ; 64,12 ; 34,83 ; 34,36 ; 32,24 ; 31,94 ; 29,55 ; 29,48 ; 29,42 ; 29,40 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,30 ; 29,26 ; 29,21 ; 29,19 ; 29,15 ; 28,78 ; 28,74 ; 28,14 ; 26,16 ; 26,14 ; 26,04 ; 26,03 ; 25,77 ; 25,74 ; 25,08 ; 22,77 ; 16,32 ; 13,97 ; 11,18.

Anal. Calc. pour  $C_{87}H_{105}NO_{14}$  (1388,78) : C, 75,24; H, 7,62; N, 1,01%.

trouvé : C, 75,33; H, 7,73; N, 1,16 %.

MS (ESI) : 1410,9  $[M+Na]^+$ .

**3\***

Un mélange de **6** (191 mg ; 0,30 mmol), de **12** (118 mg ; 0,36 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (12,7 mg ; 0,015 mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (10 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/3), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **3** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 63% (177 mg).

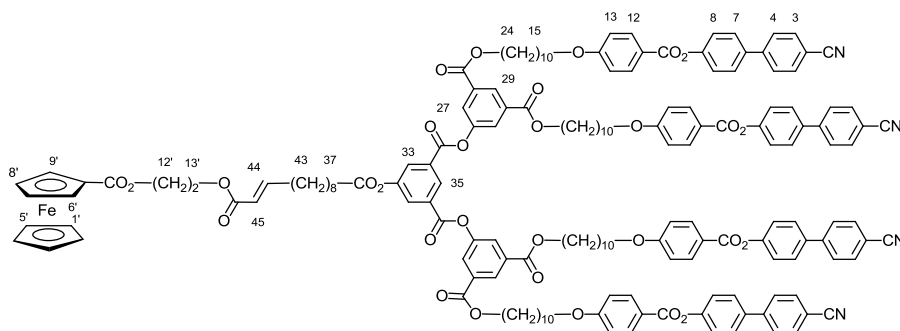
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,15 (d, 2H, H12) ; 7,70 (dd, 4H, H3 et H4) ; 7,63 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,02 (dt, 1H, H34) ; 6,98 (d, 2H, H13) ; 5,86 (dt, 1H, H35) ; 4,81 (t, 2H, H12') ; 4,44 (s, 4H, H6'-H9') ; 4,40 (t, 2H, H13') ; 4,19 (s, 5H, H1'-H5') ; 4,06 (2 t superposé, 4H, H15 et H26) ; 2,28 (t, 2H H24) ; 2,19 (q, 2H, H33) ; 1,83 (m, 2H, H27) ; 1,62 (m, 4H, H16 et H23) ; 1,52-1,26 (m, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 174,47 ; 171,66 ; 166,55 ; 164,96 ; 163,84 ; 151,74 ; 150,59 ; 145,02 ; 136,84 ; 132,79 ; 132,49 ; 128,48 ; 127,83 ; 122,70 ; 121,38 ; 120,83 ; 114,51 ; 111,15 ; 71,57 ; 70,80 ; 70,37 ; 69,95 ; 68,49 ; 64,50 ; 62,28 ; 62,17 ; 34,50 ; 32,28 ; 29,59 ; 29,58 ; 29,46 ; 29,36 ; 29,32 ; 29,26 ; 29,24 ; 29,20 ; 28,79 ; 28,07 ; 26,12 ; 26,05 ; 25,11.

Anal. Calc. pour C<sub>55</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>9</sub>Fe (937,95) : C, 70,43; H, 6,77; N, 1,49 %.

trouvé : C, 70,35; H, 6,84; N, 1,49 %.

MS (ESI) : 960,7 [M+Na]<sup>+</sup>.

**4\***

Un mélange de **8** (150 mg, 0,06 mmol), de **12** (33 mg ; 0,10 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (2,6 mg, 0,003 mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (6 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/4). Après

précipitation dans de l'AcOEt, le composé **4** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 46% (77 mg).

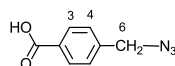
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,89 (t, 1H, H35) ; 8,60 (t, 2H, H29) ; 8,22 (d, 2H, H33) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,11 (d, 4H, H27) ; 7,71 (dd, 4H, H3 et H4) ; 7,66 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 7,00 (dt, 1H, H44) ; 6,98 (d, 2H, H13) ; 5,86 (dt, 1H, H45) ; 4,78 (t, 2H, H12') ; 4,44 (s, 4H, H6'-H9') ; 4,39 (t, 2H, H13') ; 4,35 (t, 8H, H24) ; 4,19 (s, 5H, H1'-H5') ; 4,04 (t, 8H, H15) ; 2,63 (t, 2H, H37) ; 2,21 (q, 2H, H43) ; 1,85-1,32 (m, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 171,87 ; 166,28 ; 164,84 ; 164,78 ; 163,85 ; 163,20 ; 151,77 ; 151,48 ; 150,75 ; 150,38 ; 144,76 ; 136,77 ; 132,84 ; 132,75 ; 132,26 ; 131,28 ; 128,81 ; 128,37 ; 128,16 ; 127,74 ; 126,90 ; 122,64 ; 121,36 ; 120,78 ; 118,88 ; 114,43 ; 111,12 ; 71,53 ; 70,94 ; 70,21 ; 69,90 ; 68,53 ; 65,95 ; 62,21 ; 62,08 ; 34,22 ; 32,27 ; 29,55 ; 29,52 ; 29,40 ; 29,32 ; 29,25 ; 29,19 ; 29,17 ; 29,15 ; 29,12 ; 28,71,

Anal. Calc. pour C<sub>169</sub>H<sub>168</sub>N<sub>4</sub>O<sub>30</sub>Fe (2791,04) : C, 72,73; H, 6,07; N, 2,01 %.

trouvé : C, 72,49; H, 6,34; N, 2,00 %.

MS (MALDI) : 2813,11 [M+Na]<sup>+</sup>.



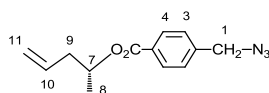
### 13

Un mélange d'acide 4-(chlorométhyl)benzoïque (3,00 g ; 17,6 mmol) et de NaN<sub>3</sub> (3g ; 46,00 mmol) est dissous dans de l'EtOH (100ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le mélange est évaporé, puis de l'eau déminéralisée (50 ml) est ajoutée. Une solution de HCl 5N est ajoutée goutte à goutte jusqu'à pH=2-3. Le précipité est filtré sur Büchner, puis séché sous vide. Le produit **13** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94% (2,93 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) : 7,94 (d, 2H, H3) ; 7,46 (d, 2H, H4) ; 4,54 (s, 2H, H6).

IR (KBr) : 2109 (N<sub>3</sub>) ; 1684 (CO<sub>ester</sub>).

MS (ESI) : 176,0 [M-H]<sup>-</sup>.

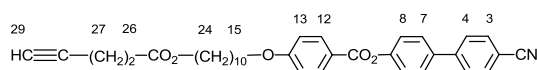
**14\***

Une solution de (R)-(-)-4-pentène-2-ol (0,21ml ; 2,00 mmol) et de **13** (389 mg ; 2,20 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (588 mg ; 2,00 mmol) et de l'EDC (0,53 ml ; 3,00 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. La solution est lavée 3 fois avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-heptane 10/3). Le composé **14** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (426 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,05 (d, 2H, H4) ; 7,39 (d, 2H, H3) ; 5,84 (ddt, 1H, H10) ; 5,22 (quint, 1H, H7) ; 5,11 (2ddt, 2H, H11) ; 4,41 (s, 2H, H1) ; 2,46 (m, 2H, H9) ; 1,36 (d, 3H, H8).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,73 ; 140,36 ; 133,71 ; 130,85 ; 130,23 ; 128,05 ; 118,09 ; 71,09 ; 54,46 ; 40,51 ; 19,72.

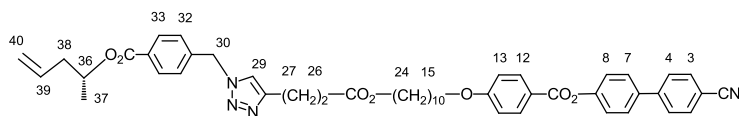
MS (ESI) : 218,3 [(M-N<sub>2</sub>)+H]<sup>+</sup>, perte de N<sub>2</sub>.

**15**

Une solution de **5** (974 mg ; 2,00 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (245 mg ; 2,50 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (120 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (588 mg ; 2,00 mmol) de la DCC (824 mg ; 4,00 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé **15** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% (838 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,16 (d, 2H, H12) ; 7,72 (dd, 4H, H3 et H4) ; 7,63 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 4,11 (t, 2H, H24) ; 4,06 (t, 2H, H15) ; 2,54 (m, 4H, H26 et H27) ; 1,96 (t, 1H, H29) ; 1,83 (quint, 2H, H23) ; 1,64 (quint, 2H, H 16) ; 1,55-1,29 (m, 12H, H 16-H23).

MS (ESI) : 574,5 [M+Na]<sup>+</sup>.

**16\***

Un mélange de **14** (127 mg ; 0,52 mmol) et de **15** (330 mg ; 0,60 mmol) est dissous dans du THF (30 ml). Des solutions de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (40 mg ; 0,16 mmol) dans de l'eau déminéralisée (3 ml) et d'ascorbate de sodium (103 mg ; 0,52 mmol) dans de l'eau déminéralisée (5 ml) sont ajoutées dans la solution de THF. Après 18h d'agitation à température ambiante, la solution est évaporée, puis diluée avec de l'eau déminéralisée (20 ml). Le produit brut est extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/1), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **16** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (335 mg).

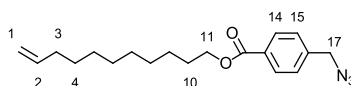
NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8,14 (d, 2H, H12) ; 8,00 (d, 2H, H33) ; 7,75 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,29 (d, 2H, H32) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 5,84 (ddt, 1H, H39) ; 5,54 (s, 2H, H30) ; 5,20-5,05 (m, 3H, H36 et H40) ; 4,08-4,01 (2t superposé, 4H, H15 et H24) ; 2,99 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H, H27) ; 2,53 (m, 2H, H38) ; 1,81 (quint, 2H, H23) ; 1,63-1,26 (m, chaînes aliphatiques).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 172,64 ; 165,30 ; 164,82 ; 163,86 ; 151,78 ; 147,11 ; 144,79 ; 140,08 ; 136,80 ; 133,90 ; 132,76 ; 132,28 ; 131,15 ; 130,12 ; 128,39 ; 127,76 ; 127,73 ; 122,66 ; 121,39 ; 121,35 ; 118,91 ; 117,61 ; 114,45 ; 111,12 ; 71,07 ; 68,56 ; 64,69 ; 40,36 ; 33,65 ; 29,566 ; 29,42 ; 29,31 ; 29,18 ; 28,70 ; 26,04 ; 25,97 ; 21,14 ; 19,40.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_7$  (796,96) : C, 72,34 ; H, 6,58 ; N, 7,03.

trouvé : C, 72,06 ; H, 6,61 ; N, 6,96.

MS (ESI) : 819,6  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**18\***

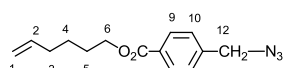
Une solution de **13** (708 mg ; 4,00 mmol) et de 10-undécène-1-ol (1,20 ml ; 6,00 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (80 ml) est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  avec un bain de glace. Puis, du DPTS (1,18 g ; 4,00 mmol) et de la DCC (1,24 g ; 6,00 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-heptane}$  4/3). Le composé **18** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 76% (1,00 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,06 (d, 2H, H14) ; 7,40 (d, 2H, H15) ; 5,81 (ddt, 1H, H2) ; 5,00 (ddt, 1H, H1 *cis*) ; 4,93 (ddt, 1H, H1 *trans*) ; 4,42 (s, 2H, H17) ; 4,32 (t, 2H, H11) ; 2,04 (q, 2H, H3) ; 1,77 (quint, 2H, H4) ; 1,49-1,29 (m, 10H, chaîne aliphatique).

IR (KBr) : 2102 (N<sub>3</sub>) ; 1720 (CO<sub>ester</sub>).

MS (ESI) : 352,3 [M+Na]<sup>+</sup>, 302,2 [(M-N<sub>2</sub>)+H]<sup>+</sup>, perte de N<sub>2</sub>.

HPLC : Pureté >99,3% (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5/3 n-heptane).



### 19\*

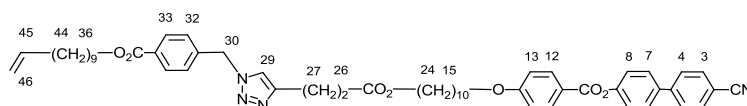
Une solution de **13** (708 mg ; 4,00 mmol) et de 5-hexène-1-ol (0,72 ml ; 6,00 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (80 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (1,18 g ; 4,00 mmol) et de la DCC (1,24 g ; 6,00 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-heptane 2/1,2). Le composé **19** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 78% (808 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,04 (d, 2H, H9) ; 7,41(d, 2H, H10) ; 5,84 (ddt, 1H, H2) ; 5,03 (ddt, 1H, H1 *cis*) ; 4,97 (ddt, 1H, H1 *trans*) ; 4,43 (s, 2H, H12) ; 4,30 (t, 2H, H6) ; 2,12 (q, 2H, H3) ; 1,78 (quint, 2H, H5) ; 1,55 (quint, 2H, H4).

IR (KBr) : 2101 (N<sub>3</sub>) ; 1718 (CO<sub>ester</sub>).

MS (ESI) : 232,2 [(M-N<sub>2</sub>)+H]<sup>+</sup>, perte de N<sub>2</sub>.

HPLC : Pureté >99,1% (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 / 3 n-heptane).



### 20\*

Un mélange de **18** (165 mg ; 0,50 mmol) et de **15** (414 mg ; 0,75 mmol) est dissous dans du THF (20 ml). Des solutions de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (50 mg ; 0,2 mmol) dans de l'eau déminéralisée (4ml) et d'ascorbate de sodium (99 mg ; 0,50 mmol) dans de l'eau déminéralisée (4 ml) sont ajoutées dans la solution de THF. Le mélange est agité à 30°C pendant une nuit. La solution est évaporée, puis diluée avec de l'eau déminéralisée (20 ml). Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et

évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1,5), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **20** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (405 mg).

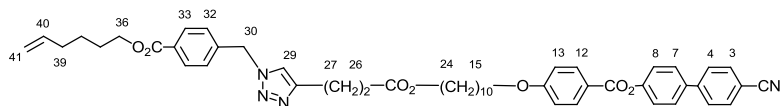
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,14 (d, 2H, H12) ; 8,01 (d, 2H, H33) ; 7,74 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,29 (d, 2H, H32) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 5,82 (ddt, 1H, H40) ; 5,54 (s, 2H, H30) ; 4,98 (ddt, 1H, H41 *cis*) ; 4,92 (ddt, 1H, H41 *trans*) ; 4,28 (t, 2H, H36) ; 4,04 (2t superposé, 4H, H24 et H15) ; 2,99 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H H27) ; 2,26 (q, 2H, H39) ; 1,78 (m, 4H, H23 et H37) ; 1,60-1,31 (m, 30H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 172,62 ; 165,91 ; 164,81 ; 163,87 ; 151,78 ; 147,11 ; 144,79 ; 140,11 ; 139,39 ; 136,79 ; 132,75 ; 132,28 ; 130,93 ; 130,12 ; 128,38 ; 127,75 ; 127,74 ; 122,65 ; 121,39 ; 121,36 ; 118,90 ; 114,45 ; 113,91 ; 111,12 ; 68,55 ; 65,35 ; 64,67 ; 33,87 ; 33,65 ; 29,55 ; 29,52 ; 29,47 ; 29,41 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,30 ; 29,18 ; 29,03 ; 28,76 ; 28,69 ; 26,09 ; 26,03 ; 25,96 ; 21,14.

Anal. Calc. pour C<sub>54</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (881,12) : C, 73,61 ; H, 7,32 ; N, 6,36.

trouvé : C, 73,57 ; H, 7,29 ; N, 6,36.

MS (ESI) : 903,7 [M+Na]<sup>+</sup>.



**21\***

Un mélange de **19** (194 mg ; 0,75 mmol) et de **15** (496 mg ; 0,90 mmol) est dissous dans du THF (30 ml). Des solutions de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (63 mg ; 0,25 mmol) dans de l'eau déminéralisée (3 ml) et d'ascorbate de sodium (149 mg ; 0,75 mmol) dans de l'eau déminéralisée (4 ml) sont ajoutées dans la solution de THF. Après 18h d'agitation à 30°C la solution est évaporée, puis diluée avec de l'eau déminéralisée (20 ml). Le produit est extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1,5), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **21** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90 % (530 mg).

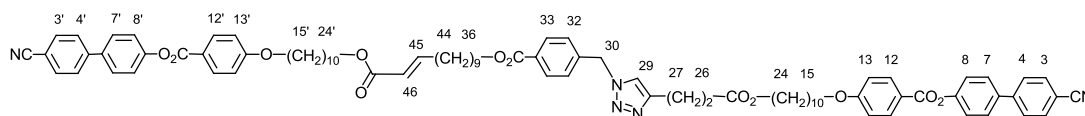
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,14 (d, 2H, H12) ; 8,01 (d, 2H, H33) ; 7,74 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,29 (d, 2H, H32) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 5,83 (ddt, 1H, H40) ; 5,53 (s, 2H, H30) ; 5,03 (ddt, 1H, H41 *cis*) ; 4,96 (ddt, 1H, H41 *trans*) ; 4,30 (t, 2H, H36) ; 4,04 (2t superposé, 4H, H24 et H15) ; 2,99 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H H27) ; 2,12 (q, 2H, H39) ; 1,78 (m, 4H, H23 et H37) ; 1,60-1,31 (m, 16H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 172,82 ; 166,09 ; 165,01 ; 164,07 ; 151,98 ; 145,26 ; 144,99 ; 140,34 ; 138,82 ; 137,00 ; 132,96 ; 132,48 ; 131,07 ; 130,33 ; 128,59 ; 127,95 ; 122,86 ; 121,60 ; 121,57 ; 119,10 ; 114,79 ; 114,65 ; 111,33 ; 100,30 ; 68,76 ; 65,33 ; 64,88 ; 33,86 ; 33,60 ; 29,76 ; 29,73 ; 29,61 ; 29,57 ; 29,51 ; 29,44 ; 29,39 ; 28,90 ; 28,44 ; 26,24 ; 26,17 ; 25,63 ; 21,36.

Anal. Calc. pour C<sub>49</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (810,99) : C, 72,57 ; H, 6,71 ; N, 6,91.

trouvé : C, 72,30 ; H, 6,69 ; N, 6,78.

MS (ESI) : 811,4 [M+H]<sup>+</sup>, 833,5 [M+Na]<sup>+</sup>, 849,4 [M+K]<sup>+</sup>.



**22\***

Un mélange de **20** (105 mg ; 0,12 mmol), de **9** (95 mg ; 0,16 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (5,10 mg ; 0,006 mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (8 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1,5). Après précipitation dans de l'AcOEt, le composé **22** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 62% (102 mg).

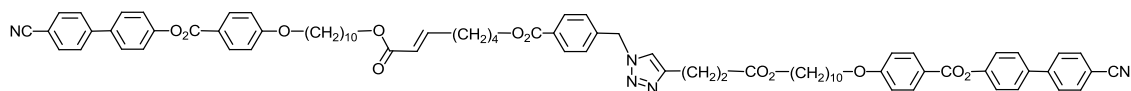
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,13 (d, 4H, H12 et H12') ; 8,00 (d, 2H, H33) ; 7,74 (2d, 8H, H3, H4, H3' et H4') ; 7,67 (d, 4H, H7 et H7') ; 7,33 (d, 4H, H8 et H8') ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,29 (d, 2H, H32) ; 7,00 (d, 4H, H13 et H13') ; 6,95 (dt, 1H, H45) ; 5,84 (dt, 1H, H46) ; 5,53 (s, 2H, H30) ; 4,30 (t, 2H, H36) ; 4,04 (2t superposé, 8H, H15, H24, H15' et H24) ; 2,99 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H, H27) ; 2,26 (q, 2H, H44) ; 1,78 (m, 6H, H23', H25 et H37) ; 1,67-1,31 (m, 40H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 172,60 ; 166,61 ; 165,89 ; 164,79 ; 163,85 ; 151,76 ; 149,34 ; 147,09 ; 144,77 ; 140,11 ; 136,78 ; 132,74 ; 132,26 ; 130,90 ; 130,10 ; 128,37 ; 127,74 ; 127,72 ; 122,64 ; 121,38 ; 121,35 ; 121,27 ; 118,88 ; 114,43 ; 111,11 ; 110,10 ; 68,54 ; 65,32 ; 64,66 ; 64,29 ; 33,64 ; 32,23 ; 29,55 ; 29,52 ; 29,48 ; 29,40 ; 29,38 ; 29,33 ; 29,30 ; 29,21 ; 29,18 ; 28,79 ; 28,75 ; 28,69 ; 28,15 ; 26,07 ; 26,03 ; 25,96 ; 21,14.

Anal. Calc. pour C<sub>85</sub>H<sub>95</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (1378,71) : C, 74,05 ; H, 6,94 ; N, 5,08.

trouvé : C, 73,99 ; H, 6,96 ; N, 5,09.

MS (ESI) : 1400,9 [M+Na]<sup>+</sup>.



**23\***

Un mélange de **21** (122 mg ; 0,15 mmol), de **9** (95 mg ; 0,18 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (6,37 mg ; 7,5.10<sup>-3</sup> mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (7 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1,5). Après précipitation dans de l'AcOEt, le composé **23** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 60% (118 mg).

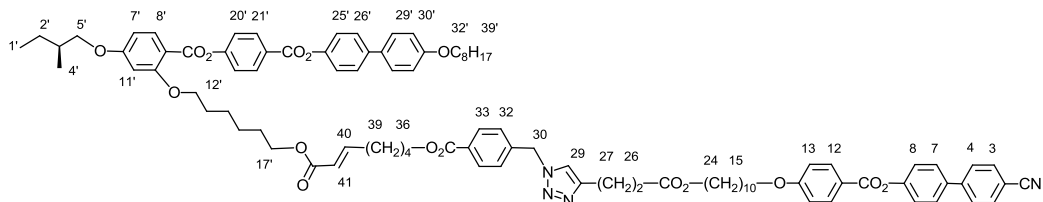
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,14 (d, 4H, H12 et H12') ; 8,01 (d, 2H, H33) ; 7,74 (2d superposé, 8H, H3, H4, H3' et H4') ; 7,68 (d, 4H, H7 et H7') ; 7,33 (d, 4H, H8 et H8') ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,29 (d, 2H, H32) ; 7,00 (d, 4H, H13 et H13') ; 6,95 (dt, 1H, H40) ; 5,84 (dt, 1H, H41) ; 5,53 (s, 2H, H30) ; 4,30 (t, 2H, H36) ; 4,04 (2t superposé, 8H, H15, H24, H15' et H24') ; 2,99 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H, H27) ; 2,26 (q, 2H, H39) ; 1,78 (m, 6H, H23', H25 et H35) ; 1,67-1,31 (m, 30H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 172,60 ; 166,46 ; 165,84 ; 164,79 ; 163,85 ; 151,76 ; 148,37 ; 147,10 ; 144,77 ; 140,20 ; 136,78 ; 132,74 ; 132,26 ; 130,74 ; 130,13 ; 128,37 ; 127,74 ; 122,64 ; 121,80 ; 121,38 ; 121,35 ; 118,88 ; 114,43 ; 111,12 ; 68,54 ; 64,83 ; 64,66 ; 64,37 ; 33,63 ; 31,76 ; 29,55 ; 29,52 ; 29,40 ; 29,33 ; 29,30 ; 29,18 ; 28,78 ; 28,69 ; 28,28 ; 26,02 ; 25,96 ; 24,67 ; 21,14.

Anal. Calc. pour C<sub>80</sub>H<sub>85</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (1308,58) : C, 73,43 ; H, 6,55 ; N, 5,35.

trouvé : C, 73,30 ; H, 6,57 ; N, 5,36.

MS (ESI) : 1330,8 [M+Na]<sup>+</sup>.



**24\***

Un mélange de **21** (69 mg ; 0,085 mmol), de **11** (60 mg ; 0,077 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (3,40 mg ; 4,25.10<sup>-3</sup> mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (7 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 9/1), puis

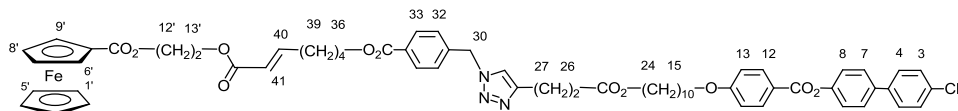
précipité dans de l'AcOEt. Le composé **24** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% (113 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,26 (d, 2H, H21') ; 8,13 (d, 2H, H12) ; 8,01 (d, 1H, H8') ; 8,00 (d, 2H, H33) ; 7,73 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,67 (d, 2H, H7) ; 7,61 (d, 2H, H26') ; 7,54 (d, 2H, H29') ; 7,36 (d, 2H, H20') ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,27 (2d superposé, 4H, H32 et H25') ; 6,99 (2d superposé, 4H, H13 et H30') ; 6,92 (dt, 1H, H40) ; 6,56 (série de d, 2H, H7' et H11') ; 5,82 (dt, 1H, H41) ; 5,52 (s, 2H, H30) ; 4,28 (t, 2H, H36) ; 4,03 (série de t, 10H, H24, H15, H12', H17' et H32') ; 3,95-3,81 (2dd, 2H, H5) ; 2,98 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H, H27) ; 2,26 (q, 2H, H39) ; 1,93-1,26 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H4' ; 0,97 (t, 3H, H1') ; 0,90 (t, 3H, H39').

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,08 ; 166,91 ; 166,31 ; 165,56 ; 165,27 ; 165,12 ; 164,33 ; 163,80 ; 162,31 ; 159,52 ; 156,26 ; 152,25 ; 150,53 ; 148,92 ; 147,56 ; 145,25 ; 140,67 ; 139,22 ; 137,26 ; 134,92 ; 133,22 ; 132,98 ; 132,74 ; 132,14 ; 131,21 ; 130,61 ; 128,85 ; 128,57 ; 128,22 ; 128,10 ; 127,25 ; 123,13 ; 122,82 ; 122,56 ; 122,23 ; 121,86 ; 121,83 ; 119,36 ; 115,36 ; 114,92 ; 111,59 ; 111,11 ; 106,20 ; 100,60 ; 73,78 ; 69,34 ; 69,02 ; 68,73 ; 65,30 ; 65,14 ; 64,67 ; 35,29 ; 34,11 ; 32,42 ; 32,23 ; 30,03 ; 30,00 ; 29,95 ; 29,88 ; 29,84 ; 29,78 ; 29,66 ; 29,62 ; 29,20 ; 29,17 ; 28,76 ; 26,63 ; 26,51 ; 26,44 ; 26,25 ; 26,21 ; 25,12 ; 23,25 ; 21,61 ; 16,79 ; 14,45 ; 11,66.

Anal. Calc. pour C<sub>95</sub>H<sub>108</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub> (1561,92) : C, 73,05 ; H, 6,97 ; N, 3,59.

trouvé : C, 73,10 ; H, 6,98 ; N, 3,64.



**25\***

Un mélange de **21** (89 mg ; 0,11 mmol), de **12** (47 mg ; 0,14 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (4,30 mg ; 5,50.10<sup>-3</sup> mmol, 5 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (8 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/2), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **25** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 68% (83 mg).

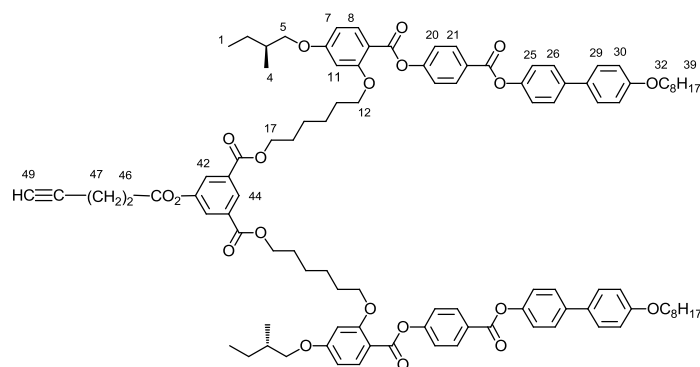
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,14 (d, 2H, H12) ; 7,99 (d, 2H, H33) ; 7,73 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,32 (s, 1H, H29) ; 7,28 (d, 2H, H32) ; 7,02 (dt, 1H, H40) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 5,90 (dt, 1H, H41) ; 5,53 (s, 2H, H30) ; 4,78 (t, 2H, H12') ; 4,41 (s, 4H, H6'-H9') ; 4,40 (t, 2H, H13') ; 4,28 (t, 2H, H36) ; 4,19 (s, 5H, H1'-H5') ; 4,06 (t, 2H, H34) ; 4,03 (t, 2H, H15) ; 2,99 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H, H27) ; 2,28 (q, 2H, H12) ; 1,83-1,31 (m, 20H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,09 ; 171,72 ; 166,62 ; 166,30 ; 165,27 ; 164,33 ; 152,24 ; 151,68 ; 149,94 ; 147,57 ; 145,25 ; 140,67 ; 137,26 ; 133,22 ; 132,74 ; 131,19 ; 130,60 ; 128,85 ; 128,23 ; 123,12 ; 121,87 ; 121,83 ; 121,74 ; 119,36 ; 114,92 ; 111,59 ; 72,02 ; 72,02 ; 71,40 ; 70,68 ; 70,67 ; 70,37 ; 70,36 ; 69,02 ; 65,27 ; 65,15 ; 62,76 ; 62,53 ; 34,12 ; 32,30 ; 30,02 ; 30,00 ; 29,88 ; 29,78 ; 29,65 ; 29,17 ; 28,73 ; 26,50 ; 26,48 ; 26,43 ; 25,08 ; 21,62.

Anal. Calc. pour C<sub>63</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub>Fe (1111,08) : C, 68,10 ; H, 5,99 ; N, 5,04.

trouvé : C, 68,07 ; H, 6,04 ; N, 5,07.

MS (ESI) : 1133,6 [M+Na]<sup>+</sup>.



**27\***

Une solution de **26<sup>a</sup>** (670 mg ; 0,42 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (82 mg ; 0,84 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (123 mg ; 0,42 mmol) de l'EDC (0,22 ml ; 1,26 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est lavée 3 fois avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/2). Le composé **27** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 55% (385 mg).

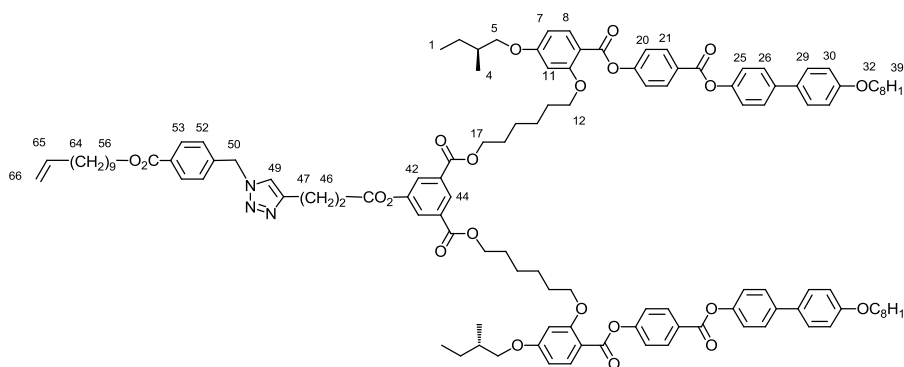
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,49 (t, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,90 (d, 2H, H42) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,54 (d, 4H, H29) ; 7,37 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,98 (d, 4H, H30) ; 6,57 (dd, 2H, H11) ; 6,53 (d, 2H, H7) ; 4,29 (t, 4H, H17) ; 4,09 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,93-3,80 (2dd, 4H, H5) ; 2,81 (t, 2H, H46) ; 2,59 (td, 2H, H47) ; 2,08 (t, 1H, H49) ; 1,90-1,69 (m, 14H, H en β des CH<sub>2</sub>O) ; 1,62-1,26 (m, 32H, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 170,39 ; 165,39 ; 165,14 ; 164,94 ; 163,60 ; 162,15 ; 159,36 ; 156,10 ; 151,01 ; 150,37 ; 139,04 ; 134,76 ; 132,86 ; 131,97 ; 128,42 ; 128,15 ; 127,93 ; 127,20 ; 127,09 ; 122,65 ; 122,39 ; 115,21 ; 110,95 ; 106,05 ; 100,45 ; 82,39 ; 73,62 ; 69,66 ; 69,15 ; 68,58 ; 65,98 ; 35,14 ; 33,74 ; 32,26 ; 29,80 ; 29,79 ; 29,72 ; 29,69 ; 29,46 ; 28,94 ; 26,47 ; 26,05 ; 23,10 ; 16,63 ; 14,65 ; 14,29 ; 11,50.

Anal. Calc. pour C<sub>103</sub>H<sub>118</sub>O<sub>20</sub> (1676,05) : C, 73,81 ; H, 7,10.

trouvé : C, 73,58 ; H, 7,09.

MS (ESI) : 1698,9 [M+Na]<sup>+</sup>.



**28\***

Un mélange de **27** (270 mg ; 0,16 mmol) et de **18** (66 mg ; 0,20 mmol) est dissous dans du THF (15 ml). Des solutions de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (15 mg ; 0,06 mmol) dans de l'eau déminéralisée (3ml) et d'ascorbate de sodium (32 mg ; 0,16 mmol) dans de l'eau déminéralisée (3ml) sont ajoutés dans la solution de THF. Le mélange est agité à 30°C pendant une nuit. La solution est évaporée, puis diluée avec de l'eau déminéralisée. Le produit est extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,5). Le composé **28** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90 % (289 mg).

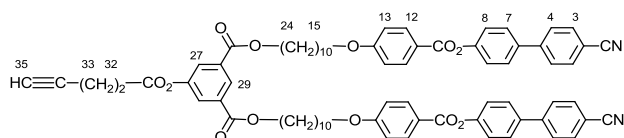
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,48 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 7,99 (2d superposé, 4H, H8 et H53) ; 7,88 (s, 2H, H42) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,34 (s, 1H, H49) ; 7,26 (2d superposé, 6H, H25 et H52) ; 6,97 (d, 4H, H30) ; 6,56-6,53 (ddd, 4H, H11 et H7) ; 5,81 (ddt, 1H, H65) ; 5,52 (s, 2H, H50) ; 4,98 (ddt, 1H, H66 *cis*) ; 4,91 (ddt, 1H, H66 *trans*) ; 4,29 (2t superposé, 6H, H17 et H56) ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,92-3,80 (2dd, 4H, H5) ; 3,09 (t, 2H, H46) ; 2,99 (t, 2H, H47) ; 2,03 (q, 1H, H64) ; 1,88-1,72 (m, 16H, H en β des CH<sub>2</sub>O) ; 1,62-1,25 (m, 44H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 171,35 ; 166,21 ; 165,39 ; 165,17 ; 164,94 ; 163,60 ; 162,16 ; 159,36 ; 156,11 ; 151,12 ; 150,37 ; 146,68 ; 140,33 ; 139,70 ; 139,02 ; 134,76 ; 132,85 ; 132,80 ; 131,97 ; 131,25 ; 130,43 ; 128,41 ; 128,08 ; 128,03 ; 127,93 ; 127,23 ; 127,09 ; 122,65 ; 122,39 ; 121,89 ; 115,21 ; 114,22 ; 110,94 ; 106,05 ; 100,45 ; 73,61 ; 69,16 ; 68,58 ; 65,96 ; 65,66 ; 35,13 ; 34,19 ; 33,89 ; 32,27 ; 29,87 ; 29,80 ; 29,73 ; 29,69 ; 29,66 ; 29,59 ; 29,51 ; 29,46 ; 29,36 ; 29,08 ; 28,95 ; 26,47 ; 26,41 ; 26,06 ; 23,10 ; 21,26 ; 16,63 ; 14,29 ; 11,50.

Anal. Calc. pour C<sub>122</sub>H<sub>145</sub>O<sub>22</sub> (2005,49) : C, 73,07 ; H, 7,29.

trouvé : C, 72,86 ; H, 7,28.

MS (ESI) : 2028,1 [M+Na]<sup>+</sup>.



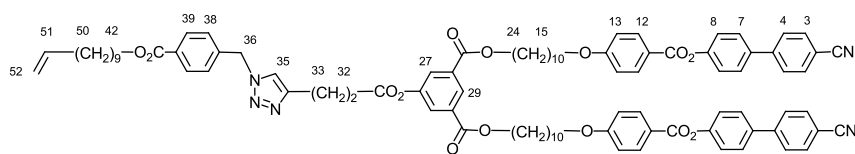
### 30

Une solution de **29**<sup>a</sup> (545 mg ; 0,50 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (74 mg ; 0,75 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (147 mg ; 0,50 mmol) et de la DCC (309 mg ; 1,50 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/2). Le composé **30** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (467 mg).

RMN-<sup>1</sup>H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,57 (t, 1H, H29) ; 8,15 (d, 4H, H12) ; 7,95 (d, 2H, H27) ; 7,74 (2d, 8H, H3 et H4) ; 7,63 (d, 4H, H7) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 4,35 (t, 4H, H24) ; 4,01 (t, 4H, H15) ; 2,86 (t, 2H, H32) ; 2,65 (m, 2H, H33) ; 2,07 (t, 1H, H35) ; 1,86-1,35 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 170,14 ; 165,15 ; 165,02 ; 163,89 ; 151,78 ; 150,70 ; 145,07 ; 136,90 ; 132,85 ; 132,60 ; 132,55 ; 128,54 ; 128,31 ; 127,89 ; 127,18 ; 122,76 ; 121,42 ; 119,07 ; 114,57 ; 111,20 ; 81,95 ; 77,43 ; 69,89 ; 68,55 ; 65,99 ; 33,59 ; 29,67 ; 29,63 ; 29,53 ; 29,44 ; 29,30 ; 28,85 ; 26,18 ; 26,15 ; 14,62.

MS (ESI) : 1191,5 [M+Na]<sup>+</sup>.

**31\***

Un mélange de **30** (234 mg ; 0,20 mmol) et de **18** (99 mg ; 0,30 mmol) est dissous dans du THF (20 ml). Des solutions de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (18 mg ; 0,07 mmol) dans de l'eau déminéralisée (4 ml) et d'ascorbate de sodium (40 mg ; 0,20 mmol) dans de l'eau déminéralisée (4 ml) sont ajoutées dans la solution de THF. Le mélange est agité à 30°C pendant une nuit. La solution est évaporée, puis diluée avec de l'eau déminéralisée. Le produit est extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1), puis précipité dans de l'EtOAc. Le composé **31** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 91 % (270 mg).

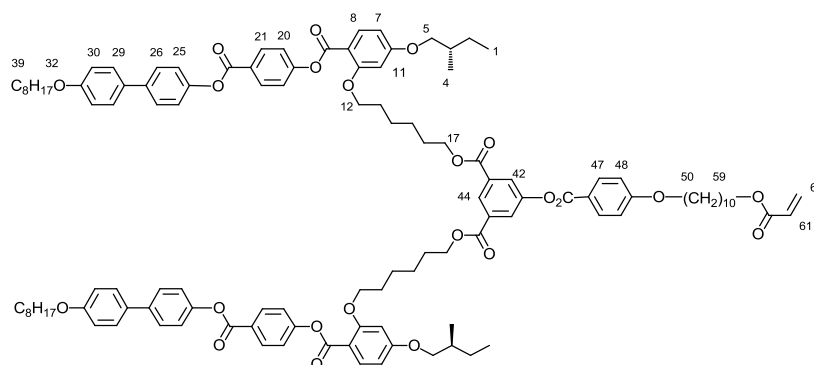
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,51 (t, 1H, H29) ; 8,13 (d, 4H, H12) ; 8,00 (d, 2H, H39) ; 7,91 (d, 2H, H27) ; 7,74 (2d, 8H, H3 et H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,39 (s, 1H, H35) ; 7,34-7,70 (dd, 6H, H8 et H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 5,82 (ddt, 1H, H51) ; 5,58 (s, 2H, H36) ; 4,98 (ddt, 1H, H52 *cis*) ; 4,91 (ddt, 1H, H52 *trans*) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,28 (t, 2H, H36) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 3,12 (t, 2H, H32) ; 3,03 (t, 2H, H33) ; 2,02 (q, 1H, H50) ; 1,84-1,30 (m, 38H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 171,55 ; 166,36 ; 165,39 ; 165,26 ; 164,32 ; 152,24 ; 151,30 ; 146,85 ; 145,24 ; 140,45 ; 139,85 ; 137,25 ; 133,22 ; 133,05 ; 132,74 ; 131,44 ; 130,61 ; 128,85 ; 128,26 ; 128,21 ; 128,18 ; 127,40 ; 123,12 ; 122,02 ; 121,83 ; 119,36 ; 114,91 ; 114,37 ; 111,59 ; 69,01 ; 66,33 ; 65,83 ; 34,34 ; 34,07 ; 30,04 ; 30,02 ; 29,95 ; 29,89 ; 29,85 ; 29,81 ; 29,66 ; 29,51 ; 29,23 ; 29,20 ; 26,56 ; 26,51 ; 21,43.

Anal. Calc. pour C<sub>92</sub>H<sub>99</sub>N<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (1498,82) : C, 73,73 ; H, 6,66 ; N, 4,67.

trouvé : C, 73,71 ; H, 6,73 ; N, 4,68.

MS (ESI) : 1520,6 [M+Na]<sup>+</sup>.

**33\***

Une solution de **32<sup>a</sup>** (374 mg ; 0,20 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis, du chlorure d'acryloyle (0,024 ml ; 0,30 mmol) et d'EtN<sub>3</sub> (0,042 ml ; 0,30 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction achevée et une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturé (40 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/2). Le composé **33** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 74% (285 mg).

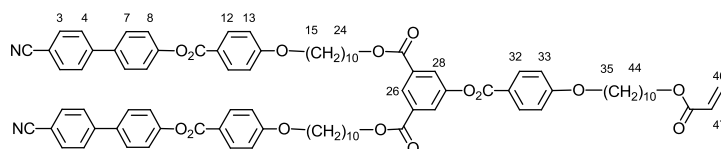
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,52 (t, 1H, H44) ; 8,24 (d, 4H, H21) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,02 (d, 2H, H42, J=1,2) ; 8,00 (d, 2H, H8, J=8,8) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,97 (dd, 6H, H30 et H48) ; 6,56 (dd, 2H, H11) ; 6,53 (d, 2H, H7) ; 6,35 (dd, 1H, H62 *cis*) ; 6,11 (dd, 1H, H61) ; 5,80 (dd, 1H, H62 *trans*) ; 4,30 (t, 4H, H17) ; 4,13 (t, 4H, H12) ; 4,06 (2t superposé, 4H, H50 et H59) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,92-3,79 (2dd, 4H, H5) ; 1,93-1,73 (m, 18H, H en β des CH<sub>2</sub>O) ; 1,61-1,19 (m, 44H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 1,00 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 166,48 ; 165,39 ; 165,28 ; 164,94 ; 164,84 ; 164,33 ; 163,64 ; 162,15 ; 159,37 ; 156,11 ; 151,60 ; 150,38 ; 139,02 ; 134,75 ; 133,00 ; 132,87 ; 132,80 ; 132,69 ; 132,05 ; 131,97 ; 130,40 ; 129,14 ; 128,42 ; 127,93 ; 127,50 ; 127,10 ; 122,65 ; 122,57 ; 122,39 ; 121,22 ; 115,21 ; 114,82 ; 110,97 ; 110,45 ; 106,08 ; 100,45 ; 73,62 ; 69,17 ; 68,89 ; 68,59 ; 65,95 ; 65,01 ; 35,14 ; 32,27 ; 29,88 ; 29,86 ; 29,81 ; 29,74 ; 29,69 ; 29,65 ; 29,52 ; 29,46 ; 29,05 ; 28,97 ; 26,48 ; 26,36 ; 26,34 ; 26,07 ; 23,10 ; 16,64 ; 14,30 ; 11,50.

Anal. Calc. pour C<sub>118</sub>H<sub>140</sub>O<sub>23</sub> (1926,39) : C, 73,57 ; H, 7,32.

trouvé : C, 73,30 ; H, 7,26.

MS (ESI) : 1949,0 [M+Na]<sup>+</sup>.

**35\***

Une solution de **34<sup>a</sup>** (300 mg ; 0,22 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (20 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis du chlorure d'acryloyle (0,024 ml ; 0,30 mmol) et d'EtN<sub>3</sub> (0,042 ml ; 0,30 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est achevée et une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturé (20 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/2), puis précipité dans de l'EtOAc. Le composé **35** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% (247 mg).

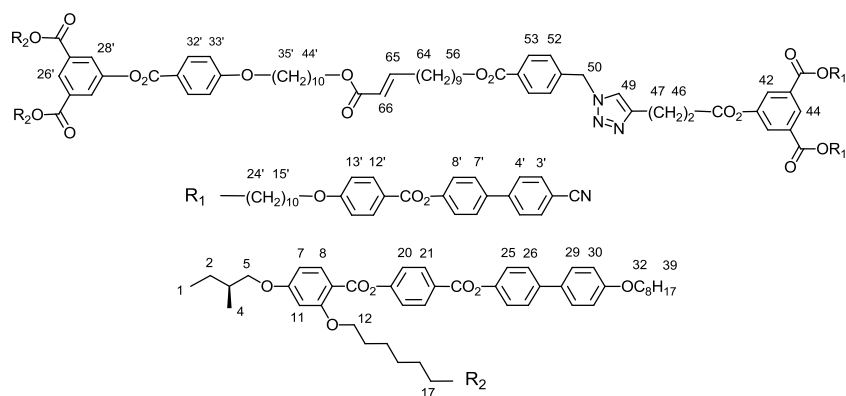
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,60 (t, 1H, H29) ; 8,15 (2d superposé, 6H, H12 et H32) ; 8,06 (d, 2H, H27) ; 7,72 (2d, 8H, H3 et H4) ; 7,63 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 6,97 (2d superposé, 6H, H13 et H33) ; 6,40 (dd, 1H, H47 *cis*) ; 6,12 (dd, 1H, H46) ; 5,81 (dd, 1H, H47 *trans*) ; 4,36 (t, 4H, H24) ; 4,16 (2H, H44) ; 4,04 (2t superposé, 6H, H15 et H35) ; 1,86-1,75 (m, 10H, H14, H23, H36) ; 1,67 (quint, 2H, H43) ; 1,49-1,34 (m, 52H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,47 ; 165,23 ; 164,95 ; 164,68 ; 164,01 ; 163,83 ; 151,73 ; 151,23 ; 145,00 ; 136,82 ; 132,78 ; 132,56 ; 132,48 ; 130,57 ; 128,77 ; 128,47 ; 128,05 ; 127,82 ; 127,45 ; 122,70 ; 121,35 ; 120,89 ; 119,00 ; 114,58 ; 114,50 ; 111,14 ; 77,36 ; 68,52 ; 68,48 ; 65,88 ; 64,81 ; 29,59 ; 29,55 ; 29,46 ; 29,36 ; 29,22 ; 28,79 ; 28,74 ; 26,10 ; 26,09 ; 26,04.

Anal. Calc. pour C<sub>88</sub>H<sub>94</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (1419,72) : C, 74,45 ; H, 6,67 ; N, 1,97.

trouvé : C, 74,38 ; H, 6,68 ; N, 2,01.

MS (ESI) : 1441,8 [M+Na]<sup>+</sup>.

**36\***

Un mélange de **31** (90 mg ; 0,06 mmol), de **33** (139 mg ; 0,072 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (5,09 mg ; 0,006 mmol, 10 mol%) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (7 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/0,6). Le résidu est dissous dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis précipité dans du méthanol. Le composé **36** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 58% (118 mg).

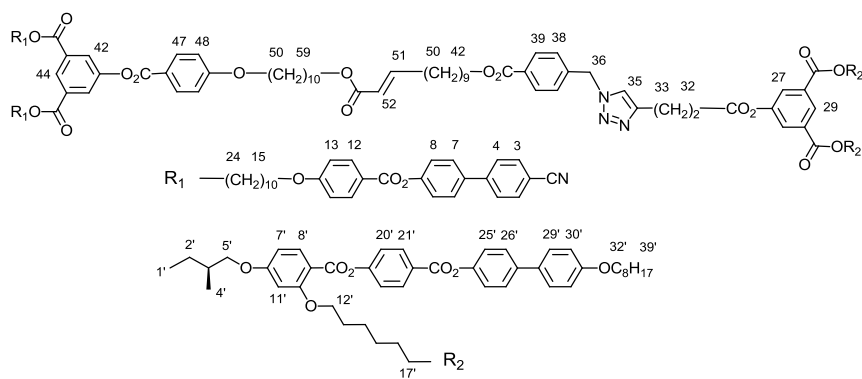
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8,51 (2t superposé, 2H, H44' et H29) ; 8,24 (d, 2H, H21') ; 8,13 (d, 2H, H12) ; 8,09 (d, 2H, H47') ; 8,01-7,98 (série de d, 6H, H8', H42' et H39) ; 7,91 (d, 2H, H27) ; 7,74 (2d, 8H, H3 et H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,59 (d, 4H, H26') ; 7,52 (d, 4H, H29') ; 7,39-7,29 (série de d, 11H, H8, H20', H35 et H38) ; 7,24 (2d, 4H, H32 et H25') ; 6,98 (m, 10H, H13 et H30' et H48') ; 6,91 (dt, 1H, H51) ; 6,56 (série de d, 4H, H7' et H11') ; 5,59 (dt, 1H, H52) ; 5,55 (s, 2H, H36) ; 4,35-4,26 (série de t, 10H, H17', H24 et H42) ; 4,09-3,98 (série de t, 16H, H15, H12', H32', H50' et H59') ; 3,92-3,79 (2dd, 4H, H5') ; 3,12 (t, 2H, H32) ; 3,02 (t, 2H, H33) ; 2,18 (m, 4H, H43 et H50) ; 1,88-1,26 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4') ; 0,96 (t, 6H, H1') ; 0,90 (t, 6H, H39').

$\text{NMR-}^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 165,53 ; 165,43 ; 165,39 ; 165,26 ; 165,08 ; 164,98 ; 164,32 ; 162,30 ; 159,50 ; 156,25 ; 152,24 ; 150,52 ; 149,82 ; 145,24 ; 139,16 ; 137,26 ; 134,90 ; 133,22 ; 133,05 ; 133,00 ; 132,83 ; 132,74 ; 132,12 ; 130,61 ; 128,85 ; 128,56 ; 128,26 ; 128,22 ; 128,18 ; 128,07 ; 127,65 ; 127,40 ; 127,24 ; 123,12 ; 122,80 ; 122,54 ; 122,04 ; 121,83 ; 121,75 ; 119,36 ; 115,35 ; 114,95 ; 114,91 ; 111,60 ; 111,09 ; 106,21 ; 100,57 ; 73,76 ; 69,31 ; 69,02 ; 68,72 ; 66,33 ; 66,10 ; 65,81 ; 64,78 ; 35,28 ; 34,07 ; 32,72 ; 32,42 ; 30,05 ; 30,02 ; 29,96 ; 29,89 ; 29,84 ; 29,81 ; 29,67 ; 29,60 ; 29,29 ; 29,23 ; 29,20 ; 29,11 ; 28,64 ; 26,62 ; 26,53 ; 26,21 ; 23,25 ; 21,43 ; 16,78 ; 14,45 ; 11,66.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{208}\text{H}_{235}\text{N}_5\text{O}_{37}$  (3397,16) : C, 73,53 ; H, 6,97 ; N, 2,06.

trouvé : C, 73,53 ; H, 6,98 ; N, 2,11.

MS (MALDI) : 3419,64  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**37\***

Un mélange de **28** (100 mg ; 0,05 mmol), de **35** (85 mg ; 0,06 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (4,25 mg ; 0,005 mmol, 10 mol%) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (6 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/1). Le résidu est dissous dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis précipité dans du méthanol. Le composé **37** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 63% (107 mg).

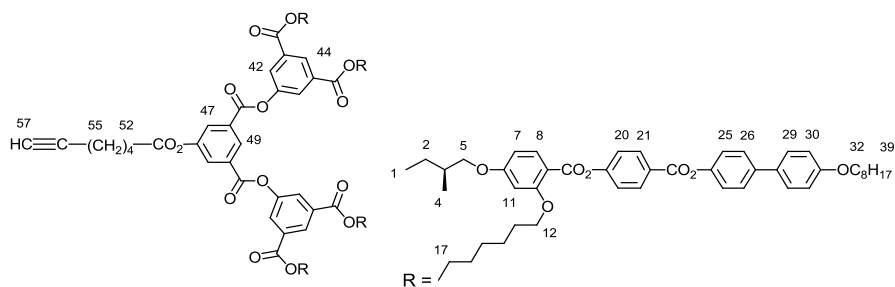
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,55 (t, 1H, H26') ; 8,48 (s, 1H, H44) ; 8,24 (d, 4H, H21) ; 8,13 (2d superposé, 4H, H12' et H32') ; 8,05 (d, 2H, H27') ; 7,99 (2d superposé, 4H, H8 et H53) ; 7,88 (s, 2H, H42) ; 7,76-7,66 (série de d, 8H, H3', H4' et H7') ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,36-7,32 (s + série de d, 9H, H20, H49 et H8') ; 7,26 (2d superposé, 6H, H25 et H52) ; 7,01-6,96 (série de d, 10H, H30, H13' et H33') ; 6,91 (2t, 1H, H65) ; 6,56-6,53 (ddd, 4H, H11 et H7) ; 5,79 (2t, 1H, H66) ; 5,52 (s, 2H, H50) ; 4,34 (t, 4H, H24) ; 4,28 (2t superposé, 6H, H17 et H56) ; 4,09-3,98 (série de t, 16H, H12, H32, H15', H35' et H44') ; 3,92-3,80 (2dd, 4H, H5) ; 3,08 (t, 2H, H46) ; 2,99 (t, 2H, H47) ; 2,18 (q, 1H, H64) ; 1,91-1,71 (m, 28H, H en  $\beta$  des  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,63-1,25 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,96 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

$\text{NMR-}^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 171,35 ; 166,95 ; 166,20 ; 165,39 ; 165,34 ; 165,17 ; 165,11 ; 164,93 ; 164,88 ; 164,37 ; 164,18 ; 163,59 ; 162,16 ; 159,36 ; 156,11 ; 152,10 ; 151,63 ; 151,12 ; 150,37 ; 149,67 ; 146,68 ; 145,10 ; 140,35 ; 139,02 ; 137,10 ; 134,76 ; 133,07 ; 132,89 ; 132,84 ; 132,80 ; 132,69 ; 132,59 ; 131,97 ; 131,73 ; 131,23 ; 130,43 ; 128,69 ; 128,41 ; 128,07 ; 128,03 ; 127,92 ; 127,51 ; 127,24 ; 127,09 ; 122,96 ; 122,65 ; 122,64 ; 122,39 ; 121,91 ; 121,68 ; 121,59 ; 121,21 ; 119,20 ; 115,21 ; 114,84 ; 114,77 ; 114,40 ; 111,45 ; 110,94 ; 106,06 ; 100,45 ; 73,62 ; 69,16 ; 68,91 ; 68,87 ; 68,58 ; 66,17 ; 65,96 ; 65,64 ; 64,62 ; 35,13 ; 33,89 ; 32,56 ; 32,26 ; 29,88 ; 29,84 ; 29,80 ; 29,75 ; 29,73 ; 29,69 ; 29,64 ; 29,54 ; 29,51 ; 29,46 ; 29,13 ; 29,08 ; 29,05 ; 28,95 ; 28,48 ; 26,47 ; 26,39 ; 26,35 ; 26,04 ; 23,10 ; 21,25 ; 16,63 ; 14,29 ; 11,50.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{208}\text{H}_{235}\text{N}_5\text{O}_{37}$  (3397,16) : C, 73,54 ; H, 6,97 ; N, 2,06.

trouvé : C, 73,38 ; H, 7,01 ; N, 2,07.

MS (MALDI) : 3419,72  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**39\***

Une solution de **38<sup>a</sup>** (330 mg ; 0,10 mmol) et d'acide 4-heptynoïque (25 mg ; 0,20 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (30 ml) est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  avec un bain de glace. Puis, du DPTS (30 mg ; 0,10 mmol) et de DCC (62 mg ; 0,30 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100/2). Le composé **39** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 72% (248 mg).

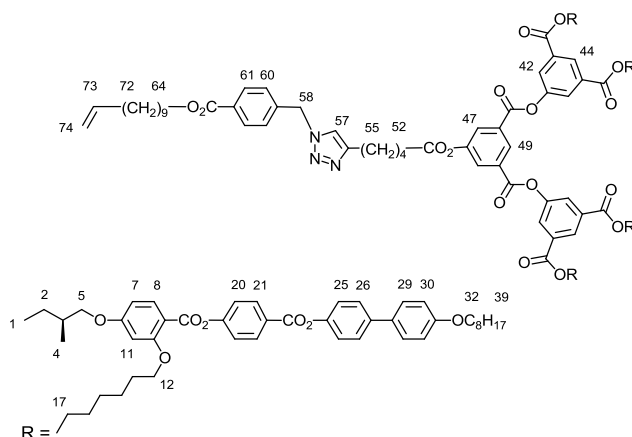
RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,83 (t, 1H, H49) ; 8,55 (t, 2H, 2H, H44) ; 8,23 (d, 8H, H21) ; 8,18 (t, 2H, H47) ; 8,07 (t, 4H, H42) ; 7,99 (d, 4H, H8) ; 7,59 (d, 8H, H26) ; 7,51 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,24 (d, 8H, H25) ; 6,96 (d, 8H, H30) ; 6,54 (ddd, 8H, H7 et H11) ; 4,30 (t, 8H, H17) ; 4,05 (t, 8H, H12) ; 3,99 (t, 8H, H32) ; 3,91-3,75 (2dd, 8H, H5) ; 2,64 (t, 2H, H52) ; 2,25 (t, 2H, H55) ; 2,00 (t, 1H, H57) ; 1,91-1,75 (m, 30H, H en  $\beta$  des  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,63-1,24 (m, 64H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,89 (t, 12H, H39).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 171,79 ; 165,37 ; 165,09 ; 164,91 ; 163,57 ; 163,41 ; 162,14 ; 159,35 ; 156,10 ; 151,64 ; 151,02 ; 150,36 ; 138,99 ; 134,75 ; 133,02 ; 132,83 ; 131,96 ; 131,56 ; 129,25 ; 129,03 ; 128,40 ; 127,91 ; 127,20 ; 127,08 ; 122,64 ; 122,38 ; 115,20 ; 110,94 ; 106,04 ; 100,45 ; 84,18 ; 73,60 ; 69,14 ; 68,98 ; 68,57 ; 66,04 ; 35,13 ; 34,35 ; 34,00 ; 32,27 ; 29,81 ; 29,73 ; 29,69 ; 29,44 ; 28,94 ; 28,19 ; 26,47 ; 26,09 ; 26,04 ; 24,18 ; 23,10 ; 18,46 ; 16,63 ; 14,29 ; 11,50.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{211}\text{H}_{238}\text{O}_{42}$  (3446,18) : C, 73,54 ; H, 6,96.

trouvé : C, 73,27 ; H, 6,95.

MS (MALDI) : 3468,64  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**40\***

Un mélange de **39** (240 mg ; 0,07 mmol) et de **18** (46 mg ; 0,14 mmol) est dissous dans du THF (10 ml). Des solutions de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (7,5 mg ; 0,03 mmol) dans de l'eau déminéralisée (1,5 ml) et d'ascorbate de sodium (14 mg ; 0,07 mmol) dans de l'eau déminéralisée (1,5 ml) sont ajoutées dans la solution de THF. La solution est agitée à 30°C pendant une nuit. La solution est évaporée, puis diluée avec de l'eau déminéralisée. Le produit est extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100/3 à 100/6). Le résidu est dissous dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis précipité dans du méthanol. Le composé **40** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88 % (232 mg).

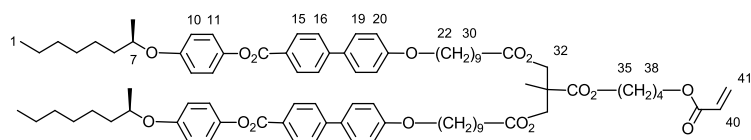
RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,82 (t, 1H, H49) ; 8,55 (t, 2H, 2H, H44) ; 8,23 (d, 8H, H21) ; 8,17 (d, 2H, H47) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 7,99 (2d superposé, 6H, H8 et H61) ; 7,59 (d, 8H, H26) ; 7,52 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H60) ; 7,25 (s, 1H, H57) ; 7,24 (d, 8H, H25) ; 6,95 (d, 8H, H30) ; 6,53 (ddd, 8H, H7 et H11) ; 5,81 (ddt, 1H, H73) ; 5,50 (s, 2H, H58) ; 4,97 (ddt, 1H, H74 *cis*) ; 4,91 (ddt, 1H, H74 *trans*) ; 4,30 (t, 10H, H17 et H64) ; 4,05 (t, 8H, H12) ; 4,00 (t, 8H, H32) ; 3,91-3,78 (2dd, 8H, H5) ; 2,70 (t, 2H, H52) ; 2,65 (t, 2H, H55) ; 2,02 (q, 2H, H72) ; 1,91-1,75 (m, 34H, H en  $\beta$  des  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,63-1,24 (m, 78H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H4) ; 0,95 (t, 12H, H1) ; 0,90 (t, 12H, H39).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 171,91 ; 166,21 ; 165,37 ; 165,09 ; 164,91 ; 163,57 ; 163,42 ; 162,15 ; 159,35 ; 156,10 ; 151,65 ; 151,03 ; 150,36 ; 148,48 ; 140,53 ; 139,69 ; 138,99 ; 134,75 ; 133,02 ; 132,82 ; 131,96 ; 131,55 ; 131,19 ; 130,41 ; 129,22 ; 129,05 ; 128,44 ; 128,40 ; 128,02 ; 127,90 ; 127,21 ; 127,08 ; 122,64 ; 122,38 ; 121,37 ; 115,19 ; 114,23 ; 110,93 ; 106,04 ; 100,45 ; 73,60 ; 69,14 ; 68,57 ; 66,04 ; 65,66 ; 35,12 ; 34,23 ; 34,19 ; 32,27 ; 29,87 ; 29,81 ; 29,73 ; 29,69 ; 29,65 ; 29,51 ; 29,44 ; 29,36 ; 29,13 ; 29,08 ; 28,95 ; 26,47 ; 26,40 ; 26,04 ; 25,65 ; 24,62 ; 23,10 ; 23,09 ; 16,63 ; 14,30 ; 11,50.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{230}\text{H}_{265}\text{N}_3\text{O}_{44}$  (3775,62) : C, 73,17 ; H, 7,07 ; N, 1,11.

trouvé : C, 73,05 ; H, 7,06 ; N, 1,15.

MS (MALDI) : 3797,86  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**42\***

Une solution de **41**<sup>a</sup> (764 mg ; 0,60 mmol) et d'acrylate de 4-hydroxybutyl (130 mg ; 0,90 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (60 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (176 mg ; 0,6 mmol) et de la DCC (372 mg ; 1,80 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures et évaporé à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/2), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **42** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (647 mg).

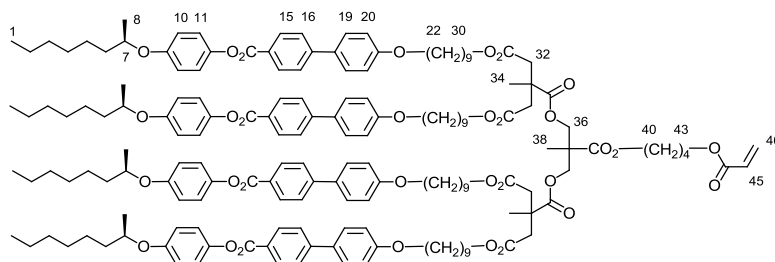
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,20 (d, 4H, H15) ; 7,71 (d, 4H, H16) ; 7,62 (d, 4H, H19) ; 7,11 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 6,38 (dd, 1H, H41 *cis*) ; 6,11 (dd, 1H, H40) ; 5,81 (dd, 1H, H41 *trans*) ; 4,34 (m, 2H, H7) ; 4,20 (m, 4H, H32, H35 et H38) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 2,30 (t, 4H, H30) ; 1,83-1,24 (m, 61H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 6H, H1).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,39 ; 173,14 ; 166,28 ; 165,74 ; 160,04 ; 156,41 ; 146,08 ; 144,65 ; 132,12 ; 130,87 ; 130,71 ; 128,84 ; 128,66 ; 128,08 ; 126,82 ; 122,85 ; 116,76 ; 115,29 ; 74,88 ; 68,54 ; 65,59 ; 64,90 ; 64,32 ; 64,22 ; 46,64 ; 36,84 ; 34,40 ; 32,21 ; 32,20 ; 29,77 ; 29,72 ; 29,67 ; 29,62 ; 29,59 ; 29,46 ; 26,37 ; 25,88 ; 25,61 ; 25,57 ; 25,26 ; 23,00 ; 19,86 ; 18,02 ; 14,23.

Anal. Calc. pour C<sub>86</sub>H<sub>112</sub>O<sub>16</sub> (1401,82) : C, 73,69 ; H, 8,05.

trouvé : C, 73,43 ; H, 8,07.

MS (ESI) : 1424,2 [M+Na]<sup>+</sup>.

**44\***

Une solution de **43<sup>a</sup>** (395 mg ; 0,15 mmol) et d'acrylate de 4-hydroxybutyl (43 mg ; 0,30 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (44 mg ; 0,15 mmol) et de la DCC (93 mg ; 0,45 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/3). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le composé **44** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 67% (277 mg).

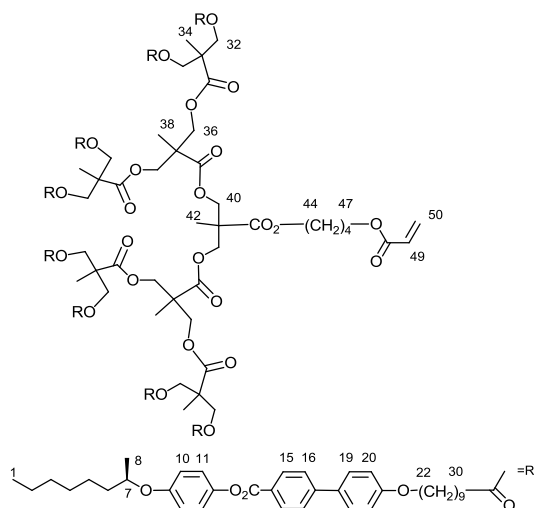
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,20 (d, 8H, H15) ; 7,71 (d, 8H, H16) ; 7,62 (d, 8H, H19) ; 7,13 (d, 8H, H11) ; 7,00 (d, 8H, H20) ; 6,93 (d, 8H, H10) ; 6,38 (dd, 1H, H46 *cis*) ; 6,13 (dd, 1H, H45) ; 5,82 (dd, 1H, H46 *trans*) ; 4,34 (2t superposé, 4H, H40 et H43) ; 4,28 (s, 4H, H36) ; 4,19 (m, 12H, H7 et H32) ; 4,01 (t, 8H, H22) ; 2,31 (t, 8H, H30) ; 1,83-1,24 (m, chaînes aliphatiques) ; 0,91 (t, 12H, H1).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 172,59 ; 172,57 ; 166,33 ; 165,79 ; 160,12 ; 156,49 ; 146,14 ; 144,73 ; 132,19 ; 130,98 ; 130,93 ; 130,87 ; 130,86 ; 130,78 ; 128,91 ; 128,76 ; 128,67 ; 128,66 ; 128,64 ; 128,16 ; 126,87 ; 122,95 ; 122,95 ; 122,90 ; 122,84 ; 122,81 ; 117,70 ; 116,84 ; 116,76 ; 115,67 ; 115,28 ; 74,95 ; 68,61 ; 66,13 ; 65,42 ; 65,31 ; 64,24 ; 47,02 ; 46,82 ; 36,90 ; 36,38 ; 34,38 ; 32,26 ; 29,85 ; 29,80 ; 29,73 ; 29,68 ; 29,54 ; 29,45 ; 26,45 ; 25,93 ; 25,67 ; 25,29 ; 23,04 ; 19,86 ; 18,02 ; 14,23.

Anal. Calc. pour C<sub>170</sub>H<sub>220</sub>O<sub>32</sub> (2775,59) : C, 73,57 ; H, 7,99.

trouvé : C, 73,40 ; H, 7,84.

MS (MALDI) : 2797,55 [M+Na]<sup>+</sup> ; MS (ESI) : 1410,26 [M+2Na]<sup>2+</sup>.

**46\***

Une solution de **45<sup>a</sup>** (540 mg ; 0,10 mmol) et d'acrylate de 4-hydroxybutyl (29 mg ; 0,20 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (44 mg ; 0,15 mmol) et de la DCC (62 mg ; 0,3 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/3). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le composé **46** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 60% (331 mg).

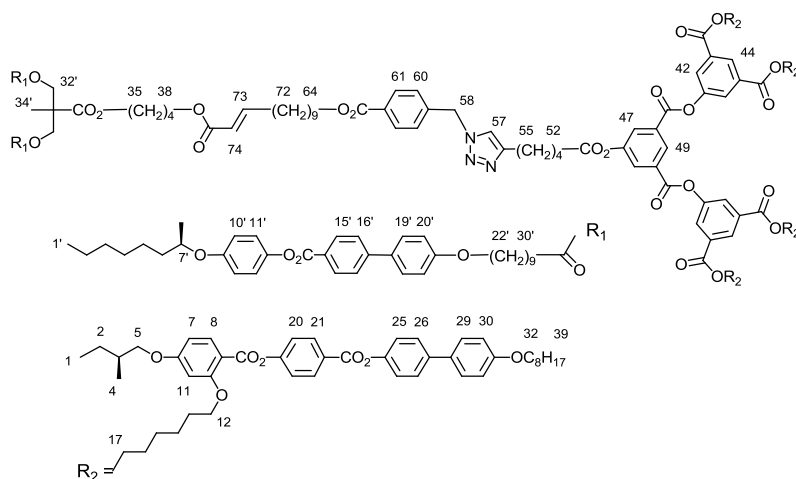
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,18 (d, 8H, H15) ; 7,68 (d, 8H, H16) ; 7,59 (d, 8H, H19) ; 7,09 (d, 8H, H11) ; 6,97 (d, 8H, H20) ; 6,90 (d, 8H, H10) ; 6,37 (dd, 1H, H50 *cis*) ; 6,13 (dd, 1H, H49) ; 5,79 (dd, 1H, H50 *trans*) ; 4,38-4,14 (m, 40H, H7, H32, H36, H40, H44 et H47) ; 3,95 (t, 16H, H22) ; 2,28 (t, 16H, H30) ; 1,80-1,22 (m, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 24H, H1).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,37 ; 173,35 ; 172,56 ; 172,51 ; 165,74 ; 160,05 ; 156,42 ; 146,05 ; 144,64 ; 132,10 ; 130,89 ; 128,67 ; 128,07 ; 126,81 ; 122,87 ; 116,75 ; 115,27 ; 74,86 ; 68,53 ; 65,30 ; 47,07 ; 46,73 ; 36,85 ; 34,33 ; 32,22 ; 29,84 ; 29,81 ; 29,69 ; 29,52 ; 26,43 ; 25,89 ; 25,26 ; 23,01 ; 19,86 ; 18,03 ; 14,25.

Anal. Calc. pour C<sub>338</sub>H<sub>436</sub>N<sub>3</sub>O<sub>64</sub> (5523,12) : C, 73,50 ; H, 7,96.

trouvé : C, 73,49 ; H, 8,07.

MS (MALDI) : 5545,08 [M+Na]<sup>+</sup>.

**47\***

Un mélange de **40** (190 mg ; 0,05 mmol), de **42** (84 mg ; 0,06 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (4,30 mg ; 0,005 mmol, 10 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (7 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether 100/5). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le composé **47** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 57% (147 mg).

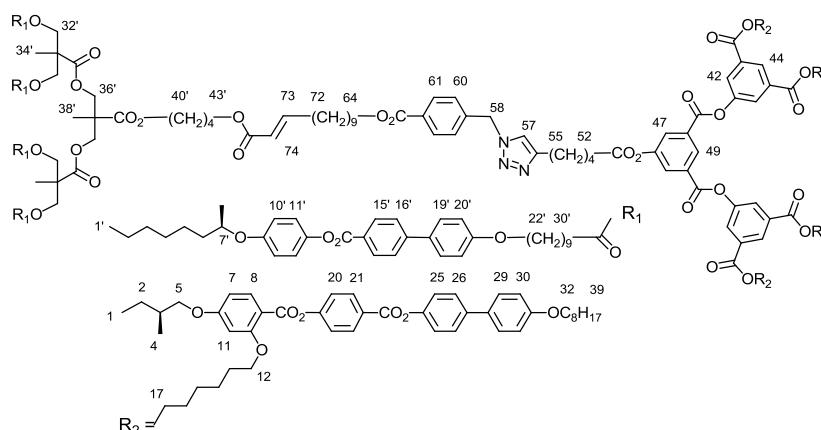
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,82 (t, 1H, H49) ; 8,55 (t, 2H, 2H, H44) ; 8,23 (d, 8H, H21) ; 8,19 (d, 4H, H15') ; 8,17 (d, 2H, H47) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 7,98 (2d superposé, 6H, H8 et H61) ; 7,71 (d, 4H, H16') ; 7,60 (2d superposé, 12H, H26 et H19') ; 7,51 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H60) ; 7,25 (s, 1H, H57) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 7,11 (d, 4H, H11') ; 7,01-6,91 (série de d, 17H, H30, H73, H10' et H20') ; 6,53 (série de d, 8H, H7 et H11) ; 5,80 (dt, 1H, H74) ; 5,50 (s, 2H, H58) ; 4,36-4,17 (série de t, 16H, H17, H64, H7' et H32') ; 4,16-4,07 (m, 4H, H35' et H38') ; 4,07-3,94 (2t superposé, 20H, H12, H32 et H22') ; 3,89-3,79 (2dd, 8H, H5) ; 2,74 (t, 2H, H52) ; 2,65 (t, 2H, H55) ; 2,29 (t, 4H, H30') ; 2,18 (q, 2H, H72) ; 1,89-1,22 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,94-0,89 (2t superposé, 18H, H39 et H1').

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,38 ; 173,13 ; 171,85 ; 166,75 ; 166,16 ; 165,73 ; 165,32 ; 165,04 ; 164,86 ; 163,51 ; 163,37 ; 162,09 ; 160,04 ; 159,29 ; 156,41 ; 156,04 ; 150,97 ; 150,30 ; 149,98 ; 148,42 ; 146,07 ; 144,66 ; 140,49 ; 138,93 ; 134,70 ; 132,96 ; 132,76 ; 132,11 ; 131,90 ; 131,49 ; 131,11 ; 130,86 ; 130,35 ; 129,00 ; 128,65 ; 128,38 ; 128,34 ; 128,08 ; 127,96 ; 127,85 ; 127,16 ; 127,02 ; 126,81 ; 122,84 ; 122,59 ; 122,33 ; 121,34 ; 121,30 ; 116,77 ; 115,28 ; 115,14 ; 110,87 ; 110,38 ; 105,98 ; 100,39 ; 74,88 ; 73,54 ; 69,08 ; 68,54 ; 68,51 ; 65,99 ; 65,59 ; 64,93 ; 63,82 ; 46,64 ; 36,83 ; 35,07 ; 34,39 ; 34,17 ; 32,56 ; 32,21 ; 29,76 ; 29,72 ; 29,67 ; 29,64 ; 29,59 ; 29,54 ; 29,46 ; 29,39 ; 29,08 ; 29,03 ; 28,89 ; 28,44 ; 26,42 ; 26,37 ; 26,33 ; 25,98 ; 25,87 ; 25,64 ; 25,60 ; 25,26 ; 24,57 ; 23,05 ; 23,04 ; 22,99 ; 19,86 ; 18,02 ; 16,58 ; 14,25 ; 14,22 ; 11,45.

Anal. Calc. pour C<sub>314</sub>H<sub>373</sub>N<sub>3</sub>O<sub>60</sub> (5149,38) : C, 73,24 ; H, 7,30 ; N, 0,82.

trouvé : C, 73,12 ; H, 7,31 ; N, 0,88.

MS (MALDI) : 5171,62 [M+Na]<sup>+</sup>.

**48\***

Un mélange de **40** (113 mg ; 0,03 mmol), de **44** (100 mg ; 0,036 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (2,55 mg ; 0,003 mmol, 10 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/3 à 10/0,6). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le composé **48** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 45% (88 mg).

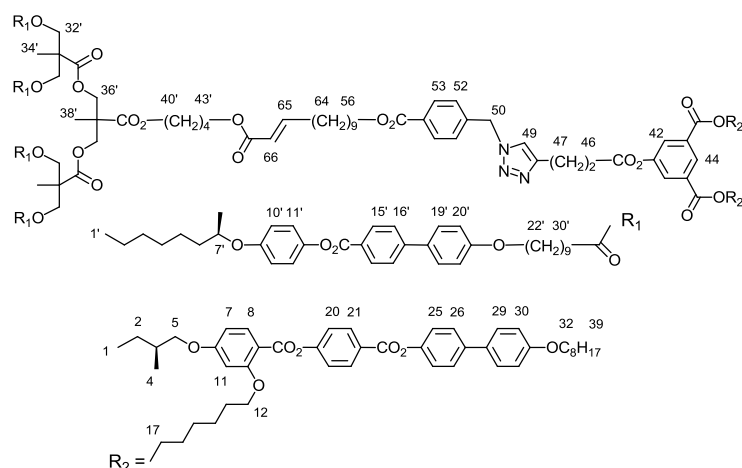
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,83 (t, 1H, H49) ; 8,55 (t, 2H, 2H, H44) ; 8,24-8,17 (série de d, 18H, H21, H47 et H15') ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 8,01 (d, 4H, H8) ; 7,98 (d, 2H, H61) ; 7,70 (d, 8H, H16') ; 7,60 (2d superposé, 16H, H26 et H19') ; 7,52 (d, 8H, H29) ; 7,35 (d, 8H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H60) ; 7,25 (s, 1H, H57) ; 7,24 (d, 8H, H25) ; 7,11 (d, 8H, H11') ; 7,01-6,91 (série de d, 25H, H30, H73, H10' et H20') ; 6,54 (ddd, 8H, H7 et H11) ; 5,82 (dt, 1H, H74) ; 5,50 (s, 2H, H58) ; 4,37-4,24 (série de t, 18H, H17, H64, H36', H40' et H43') ; 4,22-4,13 (m, 12H, H7' et H32') ; 4,06 (t, 8H, H12) ; 4,02-3,91 (2t superposé, 16H, H32 et H22') ; 3,89-3,79 (2dd, 8H, H5) ; 2,74 (t, 2H, H52) ; 2,65 (t, 2H, H55) ; 2,30 (t, 8H, H30') ; 2,19 (q, 2H, H72) ; 1,87-1,22 (m, 34H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,92-0,89 (2t superposé, 24H, H39 et H1').

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,32 ; 172,52 ; 171,85 ; 166,74 ; 166,15 ; 165,71 ; 165,32 ; 165,04 ; 164,85 ; 163,51 ; 163,37 ; 162,10 ; 160,04 ; 159,30 ; 156,41 ; 156,05 ; 151,60 ; 150,98 ; 150,31 ; 150,00 ; 148,42 ; 146,05 ; 144,66 ; 140,50 ; 138,94 ; 134,70 ; 132,97 ; 132,77 ; 132,11 ; 131,90 ; 131,49 ; 131,24 ; 131,11 ; 130,87 ; 130,35 ; 129,09 ; 129,00 ; 128,65 ; 128,58 ; 128,34 ; 128,08 ; 127,96 ; 127,85 ; 127,16 ; 127,02 ; 126,80 ; 122,84 ; 122,59 ; 122,58 ; 122,33 ; 121,34 ; 121,29 ; 116,77 ; 115,28 ; 115,14 ; 110,88 ; 105,99 ; 100,40 ; 74,89 ; 73,55 ; 69,09 ; 68,54 ; 68,51 ; 68,38 ; 66,04 ; 65,99 ; 65,59 ; 65,36 ; 65,27 ; 63,78 ; 46,95 ; 46,76 ; 39,18 ; 36,84 ; 35,07 ; 34,32 ; 34,18 ; 32,58 ; 32,21 ; 30,76 ; 29,80 ; 29,76 ; 29,72 ; 29,68 ; 29,64 ; 29,58 ; 29,48 ; 29,39 ; 29,32 ; 29,09 ; 29,04 ; 28,89 ; 28,48 ; 26,42 ; 26,40 ; 26,34 ; 25,99 ; 25,87 ; 25,69 ; 25,61 ; 25,24 ; 24,58 ; 24,15 ; 23,36 ; 23,05 ; 22,99 ; 19,86 ; 18,01 ; 17,83 ; 16,58 ; 14,25 ; 14,22 ; 14,19 ; 11,46 ; 11,14.

Anal. Calc. pour C<sub>398</sub>H<sub>481</sub>N<sub>3</sub>O<sub>76</sub> (6523,15) : C, 73,28 ; H, 7,43 ; N, 0,64.

trouvé : C, 73,13 ; H, 7,39 ; N, 0,70.

MS (MALDI) : 6545,39 [M+Na]<sup>+</sup>.

**49\***

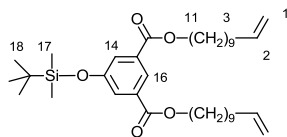
Un mélange de **28** (120 mg ; 0,06 mmol), de **44** (200 mg ; 0,072 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (5,10 mg ; 0,006 mmol, 10 mol%) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (7 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether 100/3 à 100/5). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le composé **49** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 64% (182 mg).

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,47 (t, 1H, 2H, H44) ; 8,24 (d, 4H, H21) ; 8,18 (d, 8H, H15') ; 7,99 (2d superposé, 4H, H8 et H53) ; 7,88 (d, 2H, H42) ; 7,69 (d, 8H, H16') ; 7,60 (2d superposé, 12H, H26 et H19') ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 8H, H20) ; 7,34 (s, 1H, H57) ; 7,25 (2d superposé, 6H, H25 et H52) ; 7,10 (d, 8H, H11') ; 6,99-6,96 (série de d, 13H, H30, H65 et H20') ; 6,91 (d, 8H, H10') ; 6,55 (série de d, 4H, H7 et H11) ; 5,80 (dt, 1H, H66) ; 5,50 (s, 2H, H58) ; 4,35 (2t superposé, 4H, H40' et H43') ; 4,28-4,24 (m, 10H, H17, H56 et 36') ; 4,21-4,10 (m, 12H, H7' et H32') ; 4,05 (t, 4H, H12) ; 3,99 (2t superposé, 12H, H32 et H22') ; 3,92-3,78 (2dd, 8H, H5) ; 3,08 (t, 2H, H47) ; 2,98 (t, 2H, H47) ; 2,29 (t, 8H, H30') ; 2,18 (q, 2H, H64) ; 1,70-1,32 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,96 (t, 6H, H1) ; 0,91-0,87 (2t superposé, 18H, H39 et H1').

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,33 ; 172,52 ; 171,31 ; 166,75 ; 166,15 ; 165,72 ; 165,34 ; 165,12 ; 164,89 ; 163,54 ; 162,11 ; 160,04 ; 159,31 ; 156,41 ; 156,05 ; 151,07 ; 150,31 ; 150,02 ; 146,62 ; 146,05 ; 144,65 ; 140,31 ; 138,97 ; 134,72 ; 132,78 ; 132,74 ; 132,10 ; 131,92 ; 131,16 ; 130,87 ; 130,38 ; 128,65 ; 128,37 ; 128,07 ; 128,02 ; 127,97 ; 127,88 ; 127,20 ; 127,03 ; 126,80 ; 122,85 ; 122,61 ; 122,35 ; 121,86 ; 121,28 ; 116,76 ; 115,27 ; 115,15 ; 110,86 ; 105,98 ; 100,38 ; 74,87 ; 73,56 ; 69,09 ; 68,53 ; 66,04 ; 65,92 ; 65,59 ; 65,35 ; 65,28 ; 63,79 ; 46,95 ; 46,75 ; 36,84 ; 35,08 ; 34,32 ; 33,82 ; 32,58 ; 32,21 ; 29,81 ; 29,76 ; 29,72 ; 29,67 ; 29,64 ; 29,58 ; 29,48 ; 29,40 ; 29,04 ; 28,89 ; 28,47 ; 26,42 ; 26,40 ; 26,34 ; 26,00 ; 25,88 ; 25,69 ; 25,61 ; 25,24 ; 23,05 ; 23,04 ; 23,00 ; 21,19 ; 19,86 ; 18,01 ; 17,83 ; 16,59 ; 14,26 ; 14,23 ; 11,46.

Anal. Calc. pour C<sub>290</sub>H<sub>361</sub>N<sub>3</sub>O<sub>54</sub> (4753,03) : C, 73,28 ; H, 7,66 ; N, 0,88.  
trouvé : C, 73,07 ; H, 7,58 ; N, 0,93.

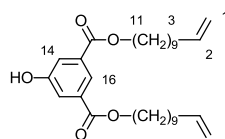
MS (MALDI) : 4775,56 [M+Na]<sup>+</sup>.

**52\***

Une solution de **51** (888 mg ; 3,00 mmol) et de 10-undécène-1-ol (1,8 ml ; 9,00 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (100 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (1,76 g ; 6,00 mmol) et de la DCC (1,85 g ; 9,00 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-heptane 4/1). Le composé **52** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 65 % (1,17 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,28 (t, 1H, H16) ; 7,67 (d, 2H, H14) ; 5,81 (ddt 2H, H2) ; 4,99 (ddt, 2H, H1 *cis*) ; 4,93 (ddt, 2H, H1 *trans*) ; 4,32 (t, 4H, H11) ; 2,03 (q, 4H, H3) ; 1,77 (quint, 4H, H10) ; 1,49-1,25 (m, 24H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (s, 9H, H18) ; 0,24 (s, 6H, H17).

MS (ESI) : 623,8 [M+Na]<sup>+</sup>.

**53\***

Une solution de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O (2,03 g ; 8,50 mmol) dans de l'eau déminéralisée (12 ml) est ajoutée à une solution de **52** (1,02 g ; 1,70 mmol) dans du THF (60 ml). Le mélange est agité à 50°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/3). Le composé **53** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79 % (652 mg).

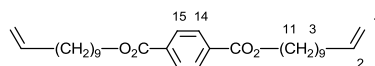
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,24 (t, 1H, H16) ; 7,81 (d, 2H, H14) ; 6,56 (s, 1H, OH) ; 5,80 (ddt, 2H, H2) ; 4,99 (ddt, 2H, H1 *cis*) ; 4,93 (ddt, 2H, H1 *trans*) ; 4,34 (t, 4H, H11) ; 2,03 (q, 4H, H3) ; 1,77 (quint, 4H, H10) ; 1,49-1,25 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,03 ; 157,34 ; 156,23 ; 139,13 ; 132,08 ; 122,68 ; 120,83 ; 115,92 ; 114,08 ; 65,74 ; 33,75 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,35 ; 29,20 ; 29,05 ; 28,86 ; 28,58 ; 25,93.

Anal. Calc. pour C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> (486,69) : C, 74,04 ; H, 9,53

trouvé : C, 73,87 ; H, 9,57.

MS (ESI) : 485,6 [M-H]<sup>-</sup>.

**54\***

Une solution d'acide téréphtalique (166 mg ; 1,00 mmol) et de 10-undécène-1-ol (425 mg ; 0,50 ml ; 2,50 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (40ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (588 mg ; 2,00 mmol) et de la DCC (617 mg ; 3,00 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé **54** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 75% (352 mg).

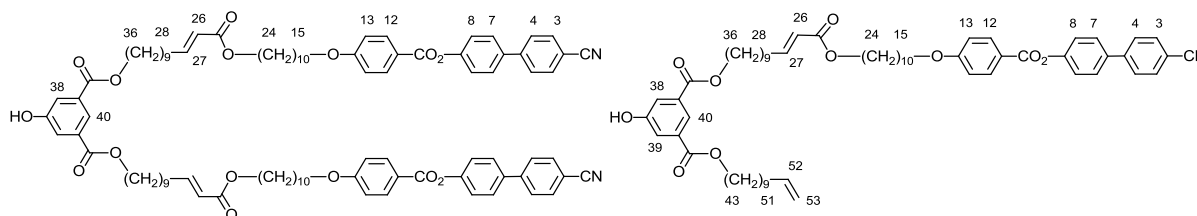
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,10 (s, 4H, H14 et H15) ; 5,81 (ddt, 2H, H2) ; 4,99 (ddt, 2H, H1 *cis*) ; 4,93 (ddt, 2H, H1 *trans*) ; 4,34 (t, 4H, H11) ; 2,04 (q, 4H, H3) ; 1,77 (quint, 4H, H10) ; 1,49-1,26 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

Anal. Calc. pour C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (470,69) : C, 76,55 ; H, 9,85

trouvé : C, 76,60 ; H, 9,85.

MS (ESI) : 493,6 [M+Na]<sup>+</sup>.

Pf (DSC) : 42°C.

**55\*****56\***

Un mélange de **53** (175 mg ; 0,36 mmol), de **9** (530 mg ; 1,01 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (31 mg ; 0,036 mmol) sont dissous dans 30 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether 100/5 et 100/8). Le composé **55** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 12% (64 mg) et le produit secondaire **56** (solide blanc) est formé avec un rendement de 7% (25mg).

**55** : RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,18 (t, 1H, H40) ; 8,15 (d, 4H, H12) ; 7,74 (dd, 8H, H3 et H4) ; 7,68 (2d superposé, 6H, H38 et H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 7,00 (d, 4H, H13) ; 6,95 (dt, 2H, H27) ; 6,60 (s, 1H, OH) ; 5,82 (dt, 2H, H26) ; 4,29 (t, 4H, H36) ; 4,09 (t, 4H, H24) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 2,19 (q, 4H, H28) ; 1,81 (m, 4H, H35) ; 1,75 (m, 4H, H23) ; 1,63 (m, 4H, H16) ; 1,53-1,30 (m, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 167,20 ; 165,88 ; 165,18 ; 164,15 ; 156,73 ; 152,02 ; 149,95 ; 145,04 ; 137,07 ; 133,03 ; 132,75 ; 132,57 ; 128,67 ; 128,02 ; 122,93 ; 122,75 ; 121,58 ; 121,48 ; 120,78 ; 119,19 ; 114,72 ; 111,36 ; 68,83 ; 65,85 ; 64,73 ; 32,52 ; 29,83 ; 29,81 ; 29,69 ; 29,66 ; 29,61 ; 29,57 ; 29,49 ; 29,46 ; 29,41 ; 29,05 ; 28,96 ; 28,36 ; 26,31.

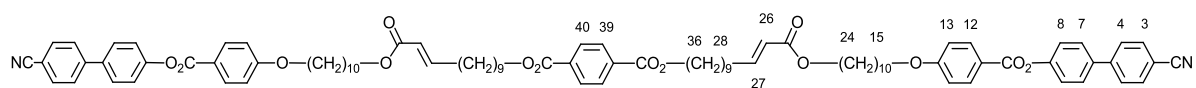
Anal. Calc. pour C<sub>92</sub>H<sub>108</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (1481,87) : C, 74,57 ; H, 7,35 ; N, 1,89

trouvé : C, 74,30 ; H, 7,33 ; N, 1,91.

MS (ESI) : 1504,4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**56** : RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,24 (q, 1H, H40) ; 8,16 (d, 2H, H12) ; 7,75-7,67 (série de d, 6H, H3, H4, H38 et H39) ; 7,63 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 7,01-6,93 (dt et d superposé, 3H, H13 et H27) ; 5,86-5,77 (dt et ddt superposé, 2H, H26 et H52) ; 4,99 (ddt, 1H, H 53 *cis*) ; 4,92 (ddt, 1H, H53 *trans*) ; 4,32 (2t superposé, 4H, H36 et H43) ; 4,13 (t, 2H, H24) ; 4,05 (t, 2H, H15) ; 2,19 (q, 4H, H28) ; 2,03 (q, 2H, H51) ; 1,84-1,28 (m, chaînes aliphatiques).

MS (ESI) : 1007,0 [M+Na]<sup>+</sup>.



**57\***

Un mélange de **54** (70 mg ; 0,15 mmol), de **9** (190 mg ; 0,36 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (15,28 mg ; 0,015 mmol) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (15ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100/3 à 100/8), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **57** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 55% (120 mg).

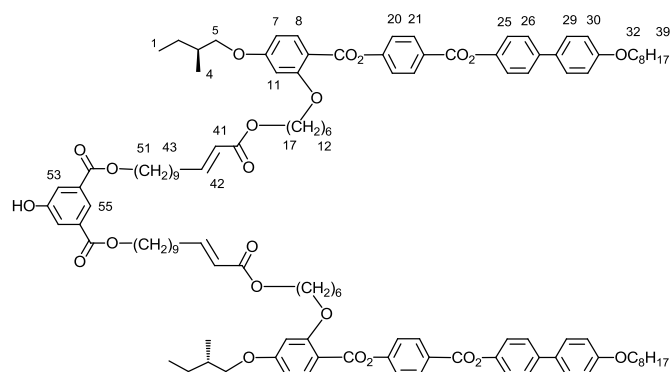
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,15 (d, 4H, H12) ; 8,09 (s, 4H, H39 et H40) ; 7,70 (2d, 8H, H3 et H4) ; 7,63 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,94 (dt, 2H, H27) ; 5,81 (dt, 2H, H26) ; 4,33 (t, 4H, H36) ; 4,12 (d, 4H, H24) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 2,19 (q, 4H, H28) ; 1,80 (m, 8H, H23 et H35) ; 1,75 (m, 8H, H23 et H35) ; 1,67 (m, 4H, H16) ; 1,50-1,26 (m, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,91 ; 165,91 ; 164,86 ; 163,71 ; 151,60 ; 149,44 ; 144,89 ; 136,72 ; 134,20 ; 132,68 ; 132,38 ; 129,50 ; 128,37 ; 127,71 ; 122,59 ; 121,25 ; 121,22 ; 118,91 ; 114,38 ; 111,01 ; 68,37 ; 65,57 ; 64,38 ; 32,22 ; 29,49 ; 29,47 ; 29,42 ; 29,36 ; 29,27 ; 29,15 ; 29,12 ; 28,71 ; 28,68 ; 28,03 ; 26,01 ; 25,96 ; 25,45.

Anal. Calc. pour C<sub>92</sub>H<sub>108</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (1465,87) : C, 75,38 ; H, 7,43 ; N, 1,91

trouvé : C, 75,15 ; H, 7,38 ; N, 1,93.

MS (ESI) : 1488,1 [M+Na]<sup>+</sup>.



**58\***

Un mélange de **53** (175 mg ; 0,36 mmol), de **11** (623 mg ; 0,80 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (30,56 mg ; 0,036 mmol) est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (30ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether 100/3 à 100/5). Le composé **58** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 72% (515 mg).

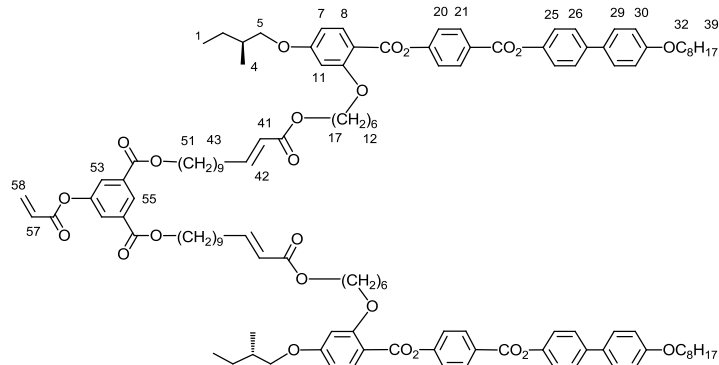
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,26 (d, 4H, H21) ; 8,16 (t, 1H, H55) ; 8,03 (d, 2H, H8) ; 7,64 (d, 2H, H53) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,54 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,27 (d, 4H, H25) ; 6,98 (d, 4H, H30) ; 6,92 (dt, 2H, H42) ; 6,77 (s, 1H, OH) ; 6,57 (dd, 2H, H7) ; 6,54 (d, 2H, H11) ; 5,81 (dt, 2H, H41) ; 4,28 (t, 4H, H51) ; 4,07 (2t superposé, 8H, H12 et H17) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,93-3,81 (2dd, 4H, H5) ; 2,16 (q, 4H, H43) ; 1,92-1,71 (m, 14H, H3, H13, H33 et H50) ; 1,60-1,27 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 167,13 ; 165,88 ; 165,41 ; 164,99 ; 163,74 ; 162,17 ; 159,30 ; 156,81 ; 156,02 ; 150,30 ; 149,99 ; 149,95 ; 139,02 ; 134,77 ; 132,78 ; 132,70 ; 132,68 ; 131,97 ; 128,38 ; 127,91 ; 127,05 ; 122,65 ; 122,37 ; 121,42 ; 120,79 ; 115,14 ; 110,81 ; 110,74 ; 106,03 ; 105,99 ; 100,38 ; 100,34 ; 73,57 ; 69,14 ; 68,53 ; 65,81 ; 64,52 ; 35,09 ; 32,50 ; 32,23 ; 29,77 ; 29,67 ; 29,65 ; 29,54 ; 29,47 ; 29,39 ; 29,23 ; 29,00 ; 28,96 ; 28,31 ; 26,43 ; 26,29 ; 26,05 ; 26,03 ; 23,07 ; 16,61 ; 14,28 ; 14,26 ; 11,49.

Anal. Calc. pour C<sub>122</sub>H<sub>154</sub>O<sub>23</sub> (1988,54) : C, 73,69 ; H, 7,81

trouvé : C, 73,50 ; H, 7,84.

MS (ESI) : 2011,3 [M+Na]<sup>+</sup>.

**59\***

Une solution de **58** (850 mg ; 0,43 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (80 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis, du chlorure d'acryloyle (0,05 ml ; 0,60 mmol) et de l' $\text{Et}_3\text{N}$  (0,08 ml ; 0,60 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est achevée et une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturé (70 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/0,3). Le composé **59** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% (694 mg).

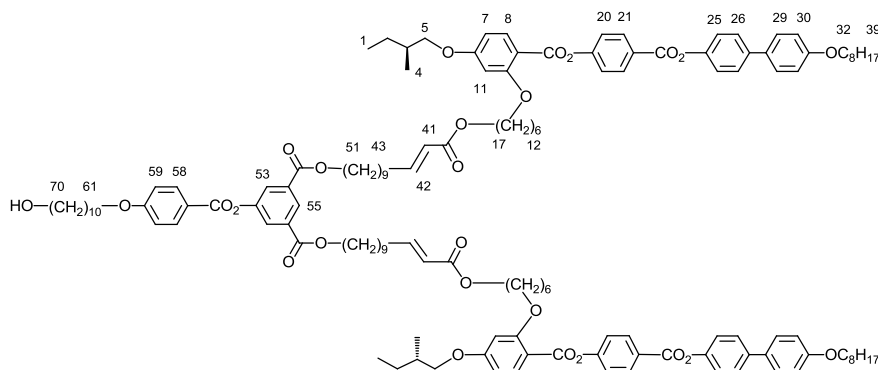
RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,51 (t, 1H, H55) ; 8,26 (d, 4H, H21) ; 8,01 (d, 2H, H8) ; 7,95 (d, 2H, H53) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,27 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 4H, H30) ; 6,91 (dt, 2H, H42) ; 6,61 (dd, 1H, H58 *cis*) ; 6,56 (dd, 2H, H7) ; 6,45 (d, 2H, H11) ; 6,32 (dd, 1H, H57) ; 6,06 (dd, 1H, H58 *trans*) ; 5,78 (dt, 2H, H41) ; 4,31 (t, 4H, H51) ; 4,05 (2t superposé, 8H, H12 et H17) ; 3,99 (t, 4H, H32) ; 3,92-3,80 (2dd, 4H, H5) ; 2,16 (q, 4H, H43) ; 1,86-1,73 (m, 14H, H3, H13, H33 et H50) ; 1,63-1,28 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,96 (t, 6H, H1) ; 0,89 (t, 6H, H39).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 166,88 ; 165,38 ; 165,20 ; 164,94 ; 163,62 ; 162,14 ; 159,35 ; 156,09 ; 151,04 ; 150,37 ; 149,71 ; 139,04 ; 134,82 ; 134,73 ; 133,63 ; 132,95 ; 132,90 ; 132,84 ; 132,08 ; 132,02 ; 131,96 ; 128,56 ; 128,51 ; 128,46 ; 128,40 ; 128,36 ; 128,13 ; 128,08 ; 128,02 ; 127,96 ; 127,92 ; 127,87 ; 127,69 ; 127,19 ; 127,16 ; 127,09 ; 122,64 ; 122,42 ; 122,37 ; 121,50 ; 115,33 ; 115,28 ; 115,23 ; 115,18 ; 115,14 ; 110,96 ; 106,04 ; 100,46 ; 100,42 ; 73,59 ; 69,16 ; 68,55 ; 66,14 ; 64,44 ; 64,39 ; 35,11 ; 32,53 ; 32,22 ; 29,86 ; 29,80 ; 29,76 ; 29,69 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,54 ; 29,49 ; 29,43 ; 29,38 ; 29,03 ; 28,99 ; 28,44 ; 26,45 ; 26,42 ; 26,32 ; 26,07 ; 26,03 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,47.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{125}\text{H}_{156}\text{O}_{24}$  (2042,59) : C, 73,50 ; H, 7,70

trouvé : C, 73,38 ; H, 7,77.

MS (ESI) : 2065,3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

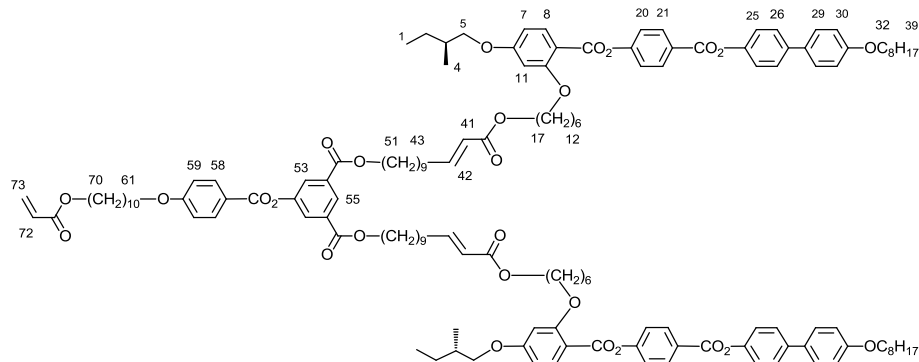
**63\***

Une solution de **58** (640 mg ; 0,32 mmol) et d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque **62** (141 mg ; 0,48 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (40ml) est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  avec un bain de glace. Puis du DPTS (94 mg ; 0,32 mmol) et de l'EDC (0,16 ml ; 0,93 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante une nuit. La solution est lavée avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/0,3). Le composé **63** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 53% (386 mg).

RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,53 (t, 1H, H55) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,12 (d, 2H, H58) ; 8,02 (d, 2H, H53) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,26 (d, 4H, H25) ; 6,97 (2d superposé, 6H, H30 et H59) ; 6,90 (dt, 2H, H42) ; 6,56 (dd, 2H, H7) ; 6,53 (d, 2H, H11) ; 5,77 (dt, 2H, H41) ; 4,31 (t, 4H, H51) ; 4,05 (série de t, 10H, H12, H17 et H61) ; 3,99 (t, 4H, H32) ; 3,92-3,79 (2dd, 4H, H5) ; 3,56 (q, 2H, H70) ; 2,14 (q, 4H, H43) ; 1,84-1,27 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,96 (t, 6H, H1) ; 0,89 (t, 6H, H39).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 166,89 ; 165,37 ; 165,29 ; 164,94 ; 164,85 ; 164,32 ; 163,61 ; 162,13 ; 159,32 ; 156,07 ; 151,56 ; 150,34 ; 149,75 ; 139,02 ; 134,74 ; 132,83 ; 132,80 ; 132,66 ; 131,95 ; 131,71 ; 128,39 ; 127,92 ; 127,48 ; 127,06 ; 122,64 ; 122,38 ; 121,47 ; 121,15 ; 115,15 ; 114,79 ; 114,36 ; 110,88 ; 105,99 ; 100,37 ; 73,57 ; 69,13 ; 68,85 ; 68,52 ; 66,12 ; 64,39 ; 63,18 ; 35,09 ; 33,26 ; 32,53 ; 32,23 ; 29,92 ; 29,87 ; 29,81 ; 29,77 ; 29,71 ; 29,68 ; 29,66 ; 29,61 ; 29,53 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,01 ; 29,00 ; 28,42 ; 26,43 ; 26,32 ; 26,14 ; 26,04 ; 26,02 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,27 ; 11,47.

MS (ESI) : 1155,11  $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$  ; 2287,03  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**64\***

Une solution de **63** (790 mg ; 0,35 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (70 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis, du chlorure d'acryloyle (0,04 ml ; 0,45 mmol) et de l' $\text{Et}_3\text{N}$  (0,06 ml ; 0,45 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est achevée et une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturé (60 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC avec éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$  (10/0,2). Le composé **64** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% (668 mg).

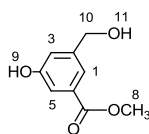
RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,54 (t, 1H, H55) ; 8,27 (d, 4H, H21) ; 8,13 (d, 2H, H58) ; 8,04 (d, 2H, H53) ; 8,02 (d, 2H, H8) ; 7,62 (d, 4H, H26) ; 7,54 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,27 (d, 4H, H25) ; 6,99 (2d superposé, 6H, H30 et H59) ; 6,92 (dt, 2H, H42) ; 6,57 (dd, 2H, H7) ; 6,54 (d, 2H, H11) ; 6,36 (dd, 1H, H73 *cis*) ; 6,11 (dd, 1H, H72) ; 5,79 (dd et dt superposé, 3H, H41 et H73 *trans*) ; 4,32 (t, 4H, H51) ; 4,12 (t, 2H, H70) ; 4,06 (série de t, 10H, H12, H17 et H61) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,93-3,81 (2dd, 4H, H5) ; 2,16 (q, 4H, H43) ; 1,93-1,31 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 166,87 ; 166,44 ; 165,34 ; 165,28 ; 164,93 ; 164,83 ; 164,30 ; 162,11 ; 159,31 ; 156,05 ; 151,54 ; 150,32 ; 149,73 ; 139,00 ; 134,72 ; 132,82 ; 132,79 ; 132,64 ; 131,94 ; 130,41 ; 129,07 ; 128,37 ; 127,90 ; 127,46 ; 127,04 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,46 ; 121,14 ; 115,14 ; 114,78 ; 110,87 ; 105,98 ; 100,36 ; 73,56 ; 69,12 ; 68,84 ; 68,51 ; 66,12 ; 64,96 ; 64,39 ; 35,09 ; 32,53 ; 32,23 ; 29,83 ; 29,77 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,53 ; 29,46 ; 29,41 ; 28,99 ; 28,42 ; 26,42 ; 26,32 ; 26,28 ; 26,04 ; 26,02 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,48.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{142}\text{H}_{180}\text{O}_{27}$  (2318,97) : C, 73,55 ; H, 7,82

trouvé : C, 73,37 ; H, 7,66.

MS (ESI) : 1182,11  $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$  ; 2341,09  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

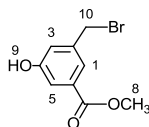
**69**

Du 5-hydroxyisophtalate de diméthyle (15,00 g ; 71,41 mmol) est dissous dans du THF sec (400ml) sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à 0°C avec bain de glace. Une solution de LiAlH<sub>4</sub> (2,44 g ; 64,27 mmol) dans du THF sec (100ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 3 heures à température ambiante. Puis, de l'eau déminéralisée (200ml) est ajoutée et le produit est extrait à l'AcOEt (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 3,5/1,5). Le composé **69** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 30% (3,90 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) : 9,75 (s, 1H, H<sub>9</sub>) ; 7,36 (t, 1H, H<sub>5</sub>) ; 7,19 (t, 1H, H<sub>1</sub>) ; 6,97 (s, 1H, H<sub>3</sub>) ; 5,25 (s, 1H, H<sub>11</sub>) ; 4,46 (s, 2H, H<sub>10</sub>) ; 3,81 (s, 3H, H<sub>8</sub>).

MS (ESI) : 181,0 [M-H]<sup>-</sup>.

Pf (DSC) : 111°C

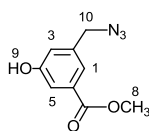
**70**

A une solution de **69** (2,50 g ; 13,37 mmol) dans de l'éther (300ml) est ajouté goutte à goutte une solution de PBr<sub>3</sub> (1,42 ml ; 15,10 mmol) dans de l'éther (30ml). Après 2 heures d'agitation à température ambiante, l'excès de PBr<sub>3</sub> est détruit avec de l'eau déminéralisée (100ml). Le produit est extrait à l'éther et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,5). Le composé **70** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 63% (2,06 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO) : 10,01 (s, 1H, H<sub>9</sub>) ; 7,47 (t, 1H, H<sub>5</sub>) ; 7,27 (t, 1H, H<sub>1</sub>) ; 7,08 (t, 1H, H<sub>3</sub>) ; 4,69 (s, 2H, H<sub>10</sub>) ; 3,82 (s, 3H, H<sub>8</sub>).

MS (ESI) : 267,2 [M+Na]<sup>+</sup>.

Pf (DSC) : 49°C



**71**

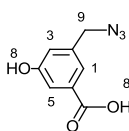
Un mélange de **70** (1,90 g ; 7,76 mmol) et de  $\text{NaN}_3$  (1,52 g ; 23,40 mmol) est dissous dans de l'EtOH (80ml). La solution est agitée à reflux pendant une nuit sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est évaporé pour éliminer le solvant. Puis, de l'eau déminéralisée (50ml) et une solution de HCl 5N sont ajoutées goutte à goutte jusqu'à pH=2-3. Le produit est extrait avec de l'éther et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. Le produit est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/0,5). Le composé **71** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 90% (1,45 g).

NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) : 10,02 (s, 1H, H9) ; 7,38 (t, 1H, H5) ; 7,30 (t, 1H, H1) ; 7,01 (t, 1H, H3) ; 4,45 (s, 2H, H10) ; 3,82 (s, 3H, H8).

IR (KBr) : 3431 ( $\text{OH}_{\text{phénol}}$ ) ; 2090 ( $\text{N}_3$ ) ; 1712 ( $\text{CO}_{\text{ester}}$ ).

MS (ESI) : 206,1  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

Pf (DSC) : 147°C



**72**

Une solution de NaOH (2,80 g ; 72,00 mmol) dans de l'eau déminéralisée (10ml) est ajouté à une solution de **71** (1,50 g ; 7,20 mmol) dans du MeOH (50 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures. Le MeOH est évaporé, 200 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés, puis le mélange est rincé avec éther (3fois). La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH 2-3 par une solution de HCl 5N. Le produit est extrait avec de l'éther (3 fois). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le composé **72** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (1,33 g).

NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO) : 9,93 (s, 1H, H8) ; 7,36 (t, 1H, H5) ; 7,29 (t, 1H, H1) ; 6,97 (t, 1H, H3) ; 4,44 (s, 2H, H9).

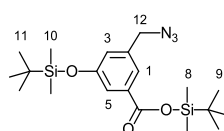
NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO) : 167,39 ; 158,08 ; 137,89 ; 132,80 ; 120,19 ; 119,85 ; 116,00 ; 53,49.

Anal. Calc. pour C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (193,16) : C, 49,74 ; H, 3,65 ; N, 21,75.

trouvé : C, 49,73 ; H, 3,66 ; N, 21,52.

IR (KBr) : 3280 (OH<sub>ester et acide</sub>) ; 2109,82 (N<sub>3</sub>) ; 1719 (CO<sub>ester</sub>).

MS (ESI) : 192,1 [M-H]<sup>-</sup>.



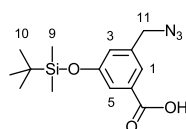
**73\***

Du TBDMSCl (1,28 g ; 8,5 mmol) et de l'Et<sub>3</sub>N (1,18 ml ; 8,5 mmol) sont ajoutés à une solution de DBU (0,23 ml ; 1,6 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (100ml). La solution est agitée pendant 10 minutes à température ambiante, puis **72** (772 mg ; 4 mmol) est ajouté. Après 2 heures, la réaction est achevée et de l'eau déminéralisée (200ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-heptane 7/3). Le composé **73** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 56% (945 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,58 (t, 1H, H<sub>5</sub>) ; 7,47 (t, 1H, H<sub>1</sub>) ; 7,00 (t, 1H, H<sub>3</sub>) ; 4,34 (s, 2H, H<sub>12</sub>) ; 1,03 (s, 9H, H<sub>9</sub>) ; 1,00 (s, 9H, H<sub>11</sub>) ; 0,38 (s, 6H, H<sub>8</sub>) ; 0,23 (s, 6H, H<sub>10</sub>).

IR (KBr) : 2099 (N<sub>3</sub>) ; 1705 (CO<sub>ester</sub>).

MS (ESI) : 444,5 [M+Na]<sup>+</sup>.



**74\***

Un mélange de **73** (1,80 g ; 4,27 mmol), d'acide acétique glacial (20 ml), d'eau déminéralisée (20 ml) et de THF (20 ml) est agité à température ambiante pendant 3 heures. Le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau déminéralisée (200 ml). Le produit est extrait avec de

l'éther (3 fois). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/1,5). Le composé **74** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (1,15 g).

NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,67 (t, 1H, H5) ; 7,53 (t, 1H, H1) ; 7,06 (t, 1H, H3) ; 4,37 (s, 2H, H11) ; 1,01 (s, 9H, H10) ; 0,24 (s, 6H, H9).

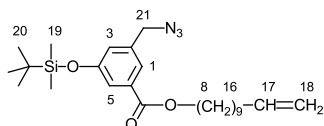
Anal. Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}$  (307,42) : C, 54,70 ; H, 6,88 ; N, 13,67

trouvé : C, 54,84 ; H, 6,83 ; N, 13,50.

IR (KBr) : 2104 ( $\text{N}_3$ ) ; 1687 ( $\text{CO}_{\text{ester}}$ ).

MS (ESI) : 306,1  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

Pf (DSC) : 69°C



**75\***

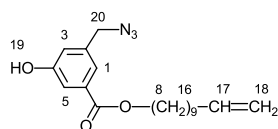
Une solution de **74** (1,32 g ; 4,30 mmol) et de 10-undécène-1-ol (1,31 ml ; 6,5 mmol) dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (1,26 g ; 4,30 mmol) et de la DCC (1,34 g ; 6,5 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane 7/3). Le composé **75** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 72 % (1,42 g).

NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,58 (t, 1H, H5) ; 7,46 (t, 1H, H1) ; 6,99 (t, 1H, H3) ; 5,82 (ddt, 1H, H17) ; 4,99 (ddt, 1H, H18 *cis*) ; 4,93 (ddt, 1H, H18 *trans*) ; 4,34 (s, 2H, H21) ; 4,31 (t, 2H, H8) ; 2,05 (q, 2H, H16) ; 1,77 (m, 2H, H9) ; 1,45-1,30 (m, 12H, H10-H15) ; 1,00 (s, 9H, H20) ; 0,23 (s, 6H, H19).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,06 ; 156,18 ; 139,23 ; 137,13 ; 132,41 ; 124,19 ; 122,13 ; 120,86 ; 114,17 ; 65,39 ; 54,23 ; 33,83 ; 29,51 ; 29,43 ; 29,29 ; 29,14 ; 28,94 ; 28,71 ; 26,05 ; 25,69 ; 25,66 ; 18,24 ; -4,39 ; -4,68.

IR (KBr) : 2100 ( $\text{N}_3$ ) ; 1723 ( $\text{CO}_{\text{ester}}$ ).

MS (ESI) : 482,6  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**76\***

Une solution de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O (6,13 g ; 19,16 mmol) dans de l'eau déminéralisée (15 ml) est ajoutée à une solution de **75** (2,20 g ; 4,79 mmol) dans du THF (70 ml). Le mélange est ensuite agité à 50°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite. Le précipité est dissous dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,5). Le composé **76** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 60% (0,99 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,56 (t, 1H, H5) ; 7,50 (t, 1H, H1) ; 7,03 (t, 1H, H3) ; 5,82 (ddt, 1H, H17) ; 5,30 (s, 1H, H19) ; 4,99 (ddt, 1H, H18 *cis*) ; 4,93 (ddt, 1H, H18 *trans*) ; 4,32 (s, 2H, H20) ; 4,32 (t, 2H, H8) ; 2,04 (q, 2H, H16) ; 1,77 (m, 2H, H9) ; 1,47-1,29 (m, 12H, H10-H15).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,45 ; 156,33 ; 139,24 ; 137,60 ; 132,30 ; 121,37 ; 119,62 ; 116,38 ; 114,17 ; 65,75 ; 54,19 ; 33,82 ; 29,48 ; 29,43 ; 29,28 ; 29,13 ; 28,94 ; 28,66 ; 26,02.

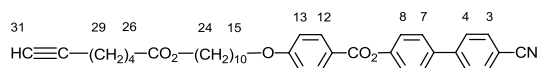
Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (345,44) : C, 66,06 ; H, 7,88 ; N, 12,16

trouvé : C, 66,12 ; H, 7,77 ; N, 12,11.

IR (KBr) : 3389 (OH<sub>phénol</sub>) ; 2115 (N<sub>3</sub>) ; 1687 (CO<sub>ester</sub>).

MS (ESI) : 344,2 [M-H]<sup>-</sup> ; 316,2 [(M-N<sub>2</sub>)-H]<sup>-</sup>.

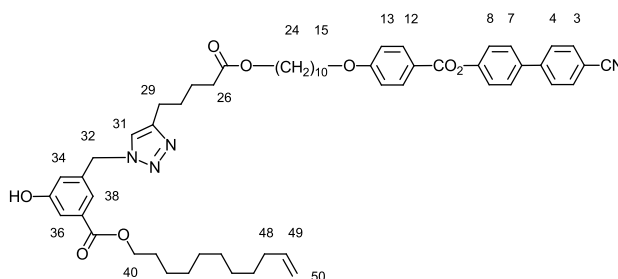
Pf (DSC) : 38°C

**77**

Une solution de **5** (1,00 g ; 2,12 mmol) et d'acide 4-heptynoïque (0,35 ml ; 2,80 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (150 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis, du DPTS (617 mg ; 2,12 mmol) et de la DCC (655 mg ; 3,18 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé **77** est obtenu sous la forme d'un liquide transparent avec un rendement de 85 % (1,05 g).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,16 (d, 2H, H12) ; 7,72 (dd, 4H, H3 et H4) ; 7,64 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 6,99 (d, 2H, H13) ; 4,07 (2t superposé, 4H, H24 et H15) ; 2,34 (t, 2H H26) ; 2,22 (q, 2H, H29) ; 1,96 (t, 1H, H31) ; 1,87-1,72 (m, 4H, H 16 et H23) ; 1,65-1,29 (m, 16H, H 16-H23).

MS (ESI) : 602,6 [M+Na]<sup>+</sup>.



**78\***

Un mélange de **76** (900 mg ; 2,61 mmol) et de **77** (1,85 g ; 3,30 mmol) est dissous dans du THF (150 ml). Du CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O (200 mg ; 0,80 mmol) dans 30 ml de l'eau déminéralisée et d'ascorbate de sodium (517 mg ; 2,61 mmol) dans 30 ml de l'eau déminéralisée sont ajoutés dans la solution de THF. Le mélange est agité à 30°C pendant une nuit. Le THF est évaporé, 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés, puis la solution est lavée avec 100 ml d'eau déminéralisée (3 fois). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/0,5 puis 10/2,5), puis précipité dans de l'AcOEt. Le composé **78** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 95 % (2,29g).

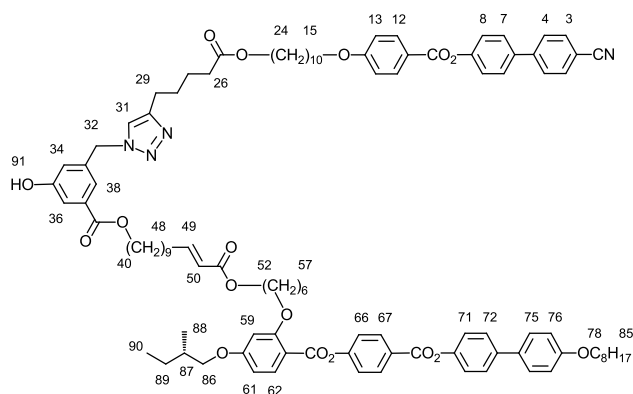
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 9,75 (s, 1H, H51) ; 8,14 (d, 2H, H12) ; 7,75 (dd, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,54 (t, 1H, H36) ; 7,50 (t, 1H, H38) ; 7,39 (s, 1H, H31) ; 7,31 (d, 2H, H8) ; 7,09 (t, 1H, H34) ; 7,00 (d, 2H, H13) ; 5,82 (ddt, 1H, H49) ; 5,51 (s, 2H, H32) ; 4,99 (ddt, 1H, H50 *cis*) ; 4,90 (ddt, 1H, H50 *trans*) ; 4,29 (t, 2H, H40) ; 4,05 (t, 2H, H24) ; 4,01 (t, 2H, H15) ; 2,69 (t, 2H, H26) ; 2,28 (t, 2H H29) ; 2,04 (q, 2H, H48) ; 1,85-1,72 (m, 4H, H 16 et H23) ; 1,71-1,26 (m, 30H, chaînes aliphatiques).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 173,98 ; 166,42 ; 165,12 ; 164,13 ; 158,69 ; 152,02 ; 145,05 ; 139,67 ; 137,10 ; 137,07 ; 133,04 ; 132,91 ; 132,56 ; 128,67 ; 128,03 ; 122,94 ; 121,82 ; 121,59 ; 120,14 ; 119,19 ; 119,09 ; 117,68 ; 114,72 ; 114,20 ; 111,37 ; 68,82 ; 65,76 ; 64,88 ; 34,17 ; 34,14 ; 29,87 ; 29,84 ; 29,81 ; 29,70 ; 29,67 ; 29,59 ; 29,50 ; 29,46 ; 29,33 ; 29,06 ; 28,97 ; 26,40 ; 26,32 ; 26,26 ; 25,31 ; 24,59.

Anal. Calc. pour C<sub>56</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (925,18) : C, 72,70 ; H, 7,41 ; N, 6,06

trouvé : C, 73,07 ; H, 7,58 ; N, 0,93.

MS (ESI) : 947,8 [M+Na]<sup>+</sup>.

**79\***

Un mélange de **78** (575 mg ; 0,62 mmol), de **11** (576 mg ; 0,74 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (26 mg ; 0,031 mmol) est dissous dans 80 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/1,5). Le composé **79** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 56% (582 mg).

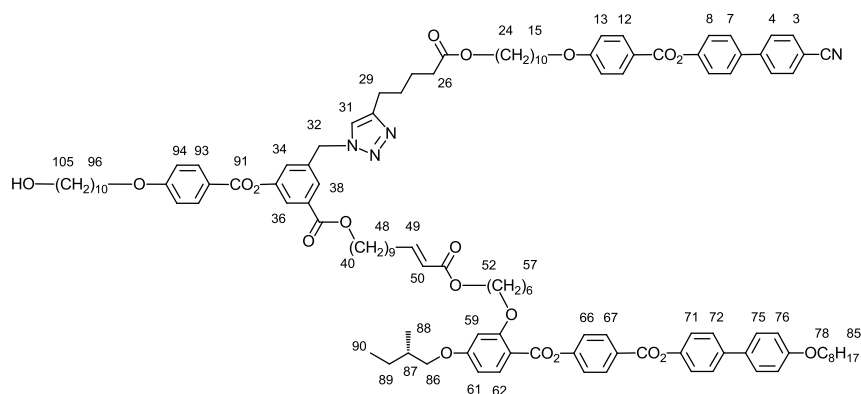
NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 9,24 (s, 1H, H91) ; 8,26 (d, 2H, H67) ; 8,13 (d, 2H, H12) ; 8,02 (d, 1H, H62) ; 7,73 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,67 (d, 2H, H7) ; 7,62 (d, 2H, H72) ; 7,52 (d + t superposé, 3H, H36 et H75) ; 7,47 (t, 1H, H38) ; 7,36 (s + d superposé, 3H, H31 et H 66) ; 7,32 (d, 2H, H8) ; 7,27 (d, 2H, H71) ; 6,99 (2d + t superposé, 5H, H13, H34 et H76) ; 6,92 (dt 1H H49) ; 6,57 (dd, 1H, H61) ; 6,54 (d, 1H, H59) ; 5,78 (dt, 1H, H50) ; 5,49 (s, 2H, H32) ; 4,27 (t, 2H, H40) ; 4,06 (série de t, 6H, H24, H52 et H57) ; 4,00 (2t superposé, 4H, H15 et H78) ; 3,93-3,80 (2dd, 2H, H86) ; 2,68 (t, 2H, H26) ; 2,28 (t, 2H H29) ; 2,03 (q, 2H, H48) ; 1,95-1,71 (m, 9H, H 16, H23, H41, H79 et H87) ; 1,68-1,26 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H88) ; 0,97 (t, 3H, H90) ; 0,89 (t, 3H, H85).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 174,03 ; 166,95 ; 166,33 ; 165,37 ; 165,10 ; 164,95 ; 164,13 ; 163,63 ; 162,13 ; 159,31 ; 158,49 ; 156,04 ; 152,03 ; 150,32 ; 149,80 ; 148,53 ; 145,04 ; 139,01 ; 137,24 ; 137,06 ; 134,74 ; 133,03 ; 132,93 ; 132,78 ; 132,55 ; 131,95 ; 128,66 ; 128,38 ; 128,02 ; 127,91 ; 127,04 ; 122,93 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,75 ; 121,60 ; 121,46 ; 120,19 ; 119,18 ; 118,98 ; 117,50 ; 115,15 ; 114,71 ; 111,37 ; 110,84 ; 105,99 ; 100,37 ; 73,57 ; 69,13 ; 68,81 ; 68,52 ; 65,71 ; 64,89 ; 64,44 ; 35,09 ; 34,13 ; 32,52 ; 32,23 ; 29,84 ; 29,81 ; 29,76 ; 29,70 ; 29,67 ; 29,65 ; 29,59 ; 29,48 ; 29,46 ; 29,40 ; 29,03 ; 29,00 ; 28,97 ; 28,39 ; 26,42 ; 26,35 ; 26,31 ; 26,25 ; 26,04 ; 26,02 ; 25,33 ; 24,55 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,48.

Anal. Calc. pour C<sub>102</sub>H<sub>122</sub>N<sub>4</sub>O<sub>17</sub> (1676,10) : C, 73,09 ; H, 7,34 ; N, 3,34

trouvé : C, 73,02 ; H, 7,37 ; N, 3,41.

MS (ESI) : 1699,3 [M+Na]<sup>+</sup>.

**80\***

Une solution de **80** (520 mg ; 0,31 mmol) et de **62** (138 mg ; 0,47 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (100 ml) est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  avec un bain de glace. Puis, du DPTS (91 mg ; 0,31 mmol) et de l'EDC (0,16 ml ; 0,93 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée une nuit à température ambiante. La solution est lavée 3 fois avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$  10/1). Le composé **81** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 60% (363 mg).

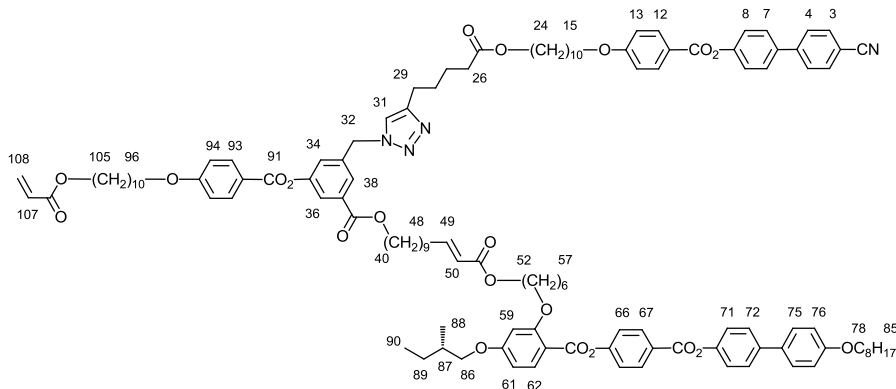
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,26 (d, 2H, H67) ; 8,13 (d, 2H, H12) ; 8,09 (d, 2H, H93) ; 8,01 (d, 1H, H62) ; 7,84 (t, 1H, H36) ; 7,82 (t, 1H, H38) ; 7,74 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,67 (d, 2H, H7) ; 7,62 (d, 2H, H72) ; 7,54 (d, 2H, H75) ; 7,36 (d, 2H, H 66) ; 7,33 (s + d, 3H, H8 et H31) ; 7,27 (d + t superposé, 3H, H34 et H71) ; 6,98 (série de d, 6H, H13, H76 et H94) ; 6,91 (dt 1H H49) ; 6,57 (dd, 1H, H61) ; 6,54 (d, 1H, H59) ; 5,77 (dt, 1H, H50) ; 5,55 (s, 2H, H32) ; 4,28 (t, 2H, H40) ; 4,09 – 3,96 (série de t, 12H, H15, H24, H52, H57, H78 et H96) ; 3,93-3,80 (2dd, 2H, H86) ; 3,58 (q, 2H, H105) ; 2,70 (t, 2H, H26) ; 2,30 (t, 2H H29) ; 2,16 (q, 2H, H48) ; 1,94-1,25 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H88) ; 0,97 (t, 3H, H90) ; 0,89 (t, 3H, H85).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  173,74 ; 166,89 ; 165,47 ; 165,37 ; 165,10 ; 164,95 ; 164,83 ; 164,27 ; 164,14 ; 163,61 ; 162,14 ; 159,33 ; 156,07 ; 152,05 ; 151,97 ; 150,34 ; 149,74 ; 148,80 ; 145,06 ; 139,02 ; 137,67 ; 137,07 ; 134,74 ; 133,13 ; 133,04 ; 132,80 ; 132,61 ; 132,56 ; 131,96 ; 131,71 ; 128,67 ; 128,39 ; 128,04 ; 127,92 ; 127,06 ; 126,35 ; 126,04 ; 123,45 ; 122,95 ; 122,64 ; 122,39 ; 121,62 ; 121,48 ; 121,27 ; 121,20 ; 119,20 ; 115,16 ; 114,76 ; 114,72 ; 114,36 ; 111,39 ; 110,87 ; 105,99 ; 100,37 ; 73,57 ; 69,13 ; 68,83 ; 68,53 ; 66,03 ; 64,70 ; 64,40 ; 63,17 ; 35,09 ; 34,27 ; 33,26 ; 32,53 ; 32,23 ; 29,92 ; 29,86 ; 29,84 ; 29,82 ; 29,80 ; 29,77 ; 29,70 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,61 ; 29,52 ; 29,47 ; 29,44 ; 29,41 ; 29,15 ; 29,02 ; 28,99 ; 28,42 ; 26,43 ; 26,31 ; 26,28 ; 26,14 ; 26,05 ; 26,02 ; 25,69 ; 24,87 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,27 ; 11,48,

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{119}\text{H}_{146}\text{N}_4\text{O}_{20}$  (1952,48) : C, 73,20 ; H, 7,54 ; N, 2,87

trouvé : C, 73,02 ; H, 7,46 ; N, 2,85.

MS (ESI) : 1975,3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**81\***

Une solution de **80** (155 mg ; 0,08 mmol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (30 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis du chlorure d'acryloyle (0,012 ml ; 0,15 mmol) et de l' $\text{EtN}_3$  (0,021 ml ; 0,15 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est complète et une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturé (20 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 fois). La phase organique est lavée avec d'eau déminéralisée et séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/1). Le composé **81** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 86% (137 mg).

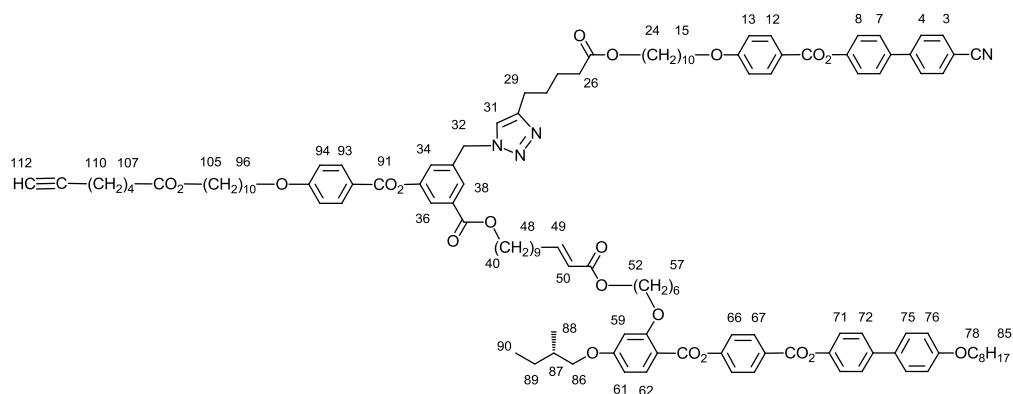
NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,26 (d, 2H, H67) ; 8,13 (d, 2H, H12) ; 8,09 (d, 2H, H93) ; 8,01 (d, 1H, H62) ; 7,84 (t, 1H, H36) ; 7,81 (t, 1H, H38) ; 7,74 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,67 (d, 2H, H7) ; 7,62 (d, 2H, H72) ; 7,54 (d, 2H, H75) ; 7,36 (d, 2H, H 66) ; 7,33 (s + d, 3H, H8 et H31) ; 7,27 (d + t superposé, 3H, H34 et H71) ; 7,01-6,95 (série de d, 6H, H13, H76 et H94) ; 6,91 (dt 1H H49) ; 6,57 (dd, 1H, H61) ; 6,54 (d, 1H, H59) ; 6,35 (dd, 1H, H108 *cis*) ; 6,11 (dd, 1H, H107) ; 5,80 (dd, 1H, H108 *trans*) ; 5,77 (dt, 1H, H50) ; 5,55 (s, 2H, H32) ; 4,28 (t, 2H, H40) ; 4,12 (t, 2H, H105) ; 4,11 – 3,96 (série de t, 12H, H15, H24, H52, H57, H78 et H96) ; 3,93-3,80 (2dd, 2H, H86) ; 2,69 (t, 2H, H26) ; 2,30 (t, 2H, H29) ; 2,15 (q, 2H, H48) ; 1,93-1,25 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H88) ; 0,97 (t, 3H, H90) ; 0,89 (t, 3H, H85).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 173,74 ; 166,89 ; 166,46 ; 165,36 ; 164,83 ; 164,26 ; 164,14 ; 162,13 ; 159,32 ; 156,06 ; 152,05 ; 151,97 ; 150,34 ; 149,74 ; 148,80 ; 137,66 ; 134,74 ; 133,13 ; 133,04 ; 132,61 ; 132,56 ; 131,95 ; 130,42 ; 129,08 ; 128,67 ; 128,39 ; 128,04 ; 127,92 ; 127,06 ; 126,04 ; 122,94 ; 122,64 ; 122,38 ; 121,47 ; 121,27 ; 121,19 ; 115,15 ; 114,75 ; 114,72 ; 111,39 ; 105,99 ; 100,37 ; 73,57 ; 68,83 ; 68,53 ; 66,03 ; 64,97 ; 64,69 ; 64,40 ; 35,09 ; 34,27 ; 32,52 ; 32,22 ; 29,82 ; 29,76 ; 29,69 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,52 ; 29,46 ; 29,41 ; 29,15 ; 29,01 ; 28,99 ; 28,42 ; 26,42 ; 26,31 ; 26,28 ; 26,04 ; 26,01 ; 25,69 ; 24,86 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,47.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{122}\text{H}_{148}\text{N}_4\text{O}_{21}$  (2006,53) : C, 73,03 ; H, 7,43 ; N, 2,79

trouvé : C, 72,92 ; H, 7,42 ; N, 2,88.

MS (ESI) : 2029,1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**82\***

Une solution de **80** (137 mg ; 0,07 mmol) et d'acide 4-heptynoïque (16 mg ; 0,12 mmol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (20 ml) est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  avec un bain de glace, puis du DPTS (30 mg ; 0,10 mmol) et de l'EDC (0,037 ml ; 0,21 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. La solution est lavée 3 fois avec de l'eau déminéralisée et la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée à sec. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/1). Le composé **82** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% (118 mg).

NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,27 (d, 2H, H67) ; 8,14 (d, 2H, H12) ; 8,09 (d, 2H, H93) ; 8,02 (d, 1H, H62) ; 7,85 (t, 1H, H36) ; 7,82 (t, 1H, H38) ; 7,75 (2d, 4H, H3 et H4) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,62 (d, 2H, H72) ; 7,54 (d, 2H, H75) ; 7,36 (d, 2H, H 66) ; 7,33 (s + d, 3H, H8 et H31) ; 7,28 (d + t superposé, 3H, H34 et H71) ; 7,01-6,96 (série de d, 6H, H13, H76 et H94) ; 6,91 (dt 1H H49) ; 6,57 (dd, 1H, H61) ; 6,54 (d, 1H, H59) ; 5,79 (dt, 1H, H50) ; 5,55 (s, 2H, H32) ; 4,29 (t, 2H, H40) ; 4,11 – 4,38 (série de t, 14H, H15, H24, H52, H57, H78, H96 et H105) ; 3,94-3,80 (2dd, 2H, H86) ; 2,70 (t, 2H, H26) ; 2,30 (t, 4H, H29 et H107) ; 2,21 (dt, 2H, H110) ; 2,16 (q, 2H, H48) ; 1,98 (t, 1H, H112) ; 1,93-1,25 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H88) ; 0,97 (t, 3H, H90) ; 0,90 (t, 3H, H85).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 173,74 ; 173,61 ; 166,89 ; 165,47 ; 165,37 ; 165,10 ; 164,95 ; 164,82 ; 164,26 ; 164,14 ; 163,61 ; 162,13 ; 159,33 ; 156,07 ; 152,05 ; 151,97 ; 150,34 ; 149,74 ; 148,80 ; 145,06 ; 139,02 ; 137,67 ; 137,07 ; 134,74 ; 133,13 ; 133,05 ; 132,80 ; 132,61 ; 132,56 ; 131,96 ; 128,67 ; 128,39 ; 128,04 ; 127,92 ; 126,04 ; 123,45 ; 122,95 ; 122,64 ; 122,39 ; 121,62 ; 121,48 ; 121,27 ; 121,20 ; 119,20 ; 115,16 ; 114,75 ; 114,72 ; 111,39 ; 110,87 ; 105,99 ; 100,37 ; 84,41 ; 73,57 ; 69,13 ; 68,83 ; 68,64 ; 68,53 ; 66,03 ; 64,73 ; 64,70 ; 64,40 ; 35,09 ; 34,27 ; 34,06 ; 32,53 ; 32,23 ; 29,85 ; 29,83 ; 29,77 ; 29,70 ; 29,65 ; 29,61 ; 29,52 ; 29,46 ; 29,41 ; 29,15 ; 29,02 ; 28,99 ; 28,42 ; 28,28 ; 26,43 ; 26,32 ; 26,29 ; 26,05 ; 26,02 ; 25,69 ; 24,87 ; 24,44 ; 23,06 ; 18,42 ; 16,60 ; 14,27 ; 11,48.

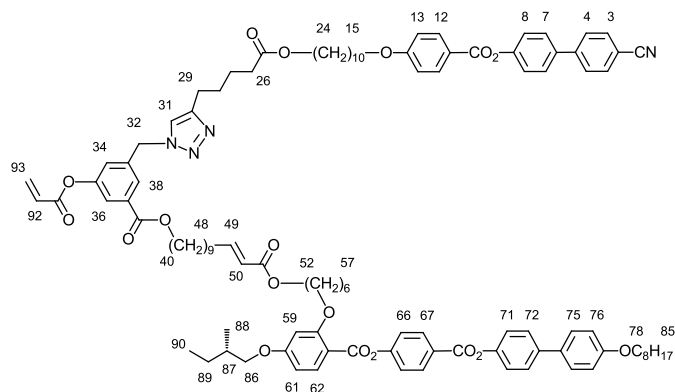
Anal. Calc. pour  $\text{C}_{126}\text{H}_{154}\text{N}_4\text{O}_{21}$  (2060,62) : C, 73,44 ; H, 7,53 ; N, 2,72

trouvé : C, 73,32 ; H, 7,48 ; N, 2,76.

MS (ESI) : 2083,2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .



trouvé : C, 72,27 ; H, 7,55 ; N, 4,08.

MS (MALDI) : 2428,42 [M+Na]<sup>+</sup>.**85\***

Une solution de **79** (585 mg ; 0,35 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (60 ml) est refroidie avec un bain de glace/sel pendant 15 minutes. Puis du chlorure d'acryloyle (0,016 ml ; 0,20 mmol) et de l'EtN<sub>3</sub> (0,028 ml ; 0,20 mmol) sont ajoutés. Après 30 minutes, la réaction est achevée et une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturé (70 ml) est ajoutée. Le produit est extrait avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois). La phase organique est lavée avec de l'eau déminéralisée et séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis le solvant est évaporé. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/1). Le composé **85** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (572 mg).

NMR-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,27 (d, 2H, H67) ; 8,14 (d, 2H, H12) ; 8,02 (d, 1H, H62) ; 7,83 (t, 1H, H36) ; 7,74 (d + t superposé, 5H, H3, H4 et H34) ; 7,68 (d, 2H, H7) ; 7,62 (d, 2H, H72) ; 7,54 (d, 2H, H75) ; 7,36 (d, 2H, H66) ; 7,31 (s + d superposé, 3H, H8 et H31) ; 7,27 (d, 2H, H71) ; 7,19 (t, 1H, H38) ; 7,00 (2d superposé, 4H, H13 et H76) ; 6,92 (dt, 1H, H49) ; 6,60 (dd, 1H, H61) ; 6,55 (2d superposé, 2H, H59 et H93 *cis*) ; 6,31 (dd, 1H, H92) ; 6,04 (dt, 1H, H93 *trans*) ; 5,79 (dt, 1H, H50) ; 5,53 (s, 2H, H32) ; 4,28 (t, 2H, H40) ; 4,06 (série de t, 6H, H24, H40 et H57) ; 4,02 (2t superposé, 4H, H15 et H78) ; 3,94-3,80 (2dd, 2H, H86) ; 2,69 (t, 2H, H26) ; 2,31 (t, 2H, H29) ; 2,17 (q, 2H, H48) ; 1,94-1,72 (m, 9H, H16, H23, H41, H79 et H87) ; 1,70-1,26 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 3H, H88) ; 0,97 (t, 3H, H90) ; 0,90 (t, 3H, H85).

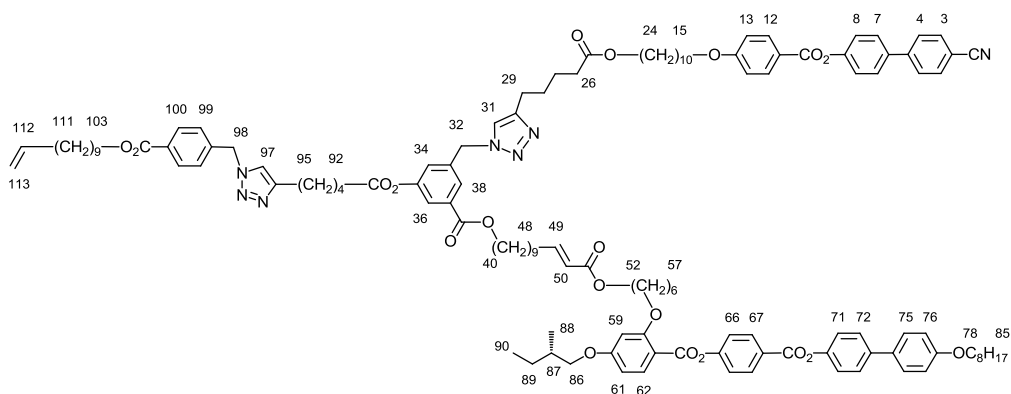
NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 173,72 ; 166,88 ; 165,35 ; 165,09 ; 164,94 ; 164,43 ; 164,13 ; 163,60 ; 162,12 ; 159,31 ; 156,05 ; 152,04 ; 151,43 ; 150,32 ; 149,73 ; 148,80 ; 145,05 ; 139,01 ; 137,72 ; 137,06 ; 134,73 ; 133,53 ; 133,15 ; 133,03 ; 132,78 ; 132,55 ; 131,94 ; 128,66 ; 128,38 ; 128,03 ; 127,91 ; 127,70 ; 127,05 ; 126,50 ; 125,72 ; 123,15 ; 122,93 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,61 ; 121,47 ; 121,25 ; 115,15 ; 114,71 ; 111,38 ; 110,86 ; 105,98 ; 100,36 ; 73,56 ; 69,12 ; 68,82 ; 68,52 ; 66,05 ; 64,70 ; 64,40 ; 35,09 ; 34,26 ; 32,53 ; 32,22 ; 29,84 ; 29,82 ; 29,76 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,52 ; 29,46 ; 29,41 ; 29,15 ; 29,02 ; 28,97 ; 28,42 ; 26,42 ; 26,30 ; 26,04 ; 26,02 ; 25,68 ; 24,86 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,47.

Anal. Calc. pour C<sub>105</sub>H<sub>124</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub> (1730,15) : C, 72,89 ; H, 7,22 ; N, 3,24

trouvé : C, 72,72 ; H, 7,27 ; N, 3,27.

MS (ESI) : 1753,0 [M+Na]<sup>+</sup>.



**87\***

Un mélange de **86** (392 mg ; 0,22 mmol) et de **18** (110 mg ; 0,33 mmol) est dissous dans du THF (70 ml). Des solutions de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (17 mg ; 0,067 mmol) dans 15 ml de l'eau déminéralisée et d'ascorbate de sodium (45 mg ; 0,22 mmol) dans 15 ml de l'eau déminéralisée sont ajoutés dans la solution de THF. Le mélange est agité à 30°C pendant une nuit. Le THF est évaporé, 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont ajoutés, puis la solution est lavée avec 40 ml d'eau déminéralisée (3 fois). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. Le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/1,5 à 10/2,5). Le composé **87** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (325 mg).

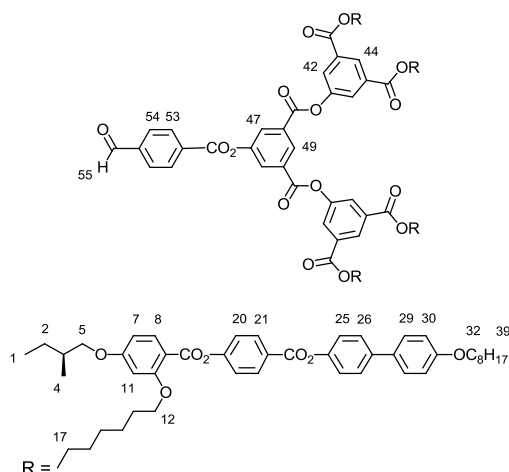
NMR- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,25 (d, 2H, H67) ; 8,12 (d, 2H, H12) ; 8,00 (2d superposé, 3H, H62 et H100) ; 7,79 (t, 1H, H36) ; 7,73 (d, 4H, H3 et H4) ; 7,66 (d + t superposé, 3H, H7 et H38) ; 7,61 (d, 2H, H72) ; 7,53 (d, 2H, H75) ; 7,35 (d, 2H, H 66) ; 7,33-7,24 (2 s+ série d superposé, 8H, H8, H31, H71, H98 et H99) ; 7,14 (t, 1H, H34) ; 6,98 (2d superposé, 4H, H13 et H76) ; 6,91 (dt 1H H49) ; 6,55 (dd, 1H, H61) ; 6,52 (d, 1H, H59) ; 5,81 (m, 2H, H50 et H112) ; 5,52 (s, 2H, H32) ; 5,50 (s, 2H, H97) ; 4,92 (2ddt, 2H, H113) ; 4,26 (t, 4H, H40 et H103) ; 4,18-3,98 (série de t, 10H, H24, H52, H57, H15 et H78) ; 3,92-3,79 (2dd, 2H, H86) ; 2,72 (t, 2H, H26) ; 2,47 (t, 2H, H92) ; 2,57 (t, 2H H29) ; 2,29 (t, 2H, H95) ; 2,15 (q, 2H, H48) ; 2,01 (q, 2H, H111) , 1,93-1,25 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 3H, H88) ; 0,96 (t, 3H, H90) ; 0,89 (t, 3H, H85).

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 173,71 ; 171,98 ; 166,87 ; 166,20 ; 165,38 ; 165,35 ; 165,08 ; 164,93 ; 164,12 ; 163,59 ; 162,12 ; 159,31 ; 156,05 ; 152,04 ; 151,55 ; 150,32 ; 149,71 ; 148,77 ; 148,49 ; 145,05 ; 140,50 ; 139,67 ; 139,00 ; 137,66 ; 137,06 ; 134,72 ; 133,10 ; 133,03 ; 132,78 ; 132,55 ; 131,94 ; 131,14 ; 130,38 ; 128,66 ; 128,38 ; 128,02 ; 127,91 ; 127,04 ; 126,38 ; 125,86 ; 123,23 ; 122,93 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,61 ; 121,47 ; 121,35 ; 121,25 ; 115,15 ; 114,71 ; 114,19 ; 111,38 ; 110,86 ; 105,98 ; 100,37 ; 73,57 ; 69,13 ; 68,82 ; 68,52 ; 66,02 ; 65,63 ; 64,70 ; 64,40 ; 35,09 ; 34,26 ; 34,16 ; 32,53 ; 32,22 ; 29,84 ; 29,77 ; 29,76 ; 29,70 ; 29,67 ; 29,65 ; 29,61 ; 29,53 ; 29,47 ; 29,41 ; 29,32 ; 29,16 ; 29,07 ; 29,03 ; 28,98 ; 28,43 ; 26,43 ; 26,37 ; 26,31 ; 26,28 ; 26,04 ; 26,02 ; 25,68 ; 25,63 ; 24,86 ; 24,58 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,48.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{128}\text{H}_{157}\text{N}_7\text{O}_{20}$  (2113,68) : C, 72,74 ; H, 7,49 ; N, 4,64

trouvé : C, 73,57 ; H, 7,55 ; N, 4,70.

MS (MALDI) : 2136,20  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**90\***

Une solution de **39** (666 mg ; 0,20 mmol) et de 4-carboxybenzaldéhyde (90 mg ; 0,60 mmol) dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec (70 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Puis du DPTS (59 mg ; 0,20 mmol) et de DCC (124 mg ; 0,60 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 100/1 à 100/3). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le produit **90** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% (507 mg).

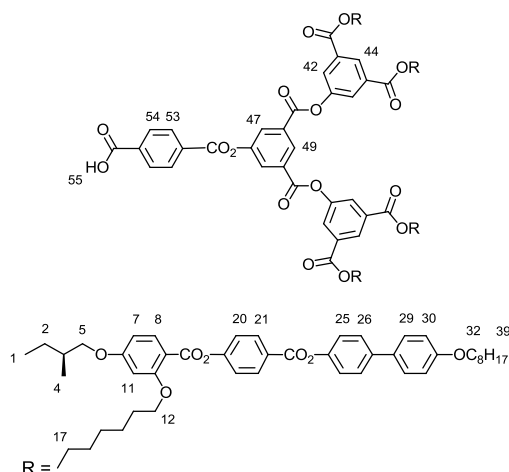
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 10,12 (s, 1H, H<sub>55</sub>) ; 8,90 (t, 1H, H<sub>49</sub>) ; 8,56 (t, 2H, 2H, H<sub>44</sub>) ; 8,36 (d, 2H, H<sub>54</sub>) ; 8,34 (d, 2H, H<sub>47</sub>) ; 8,23 (d, 8H, H<sub>21</sub>) ; 8,09 (d, 4H, H<sub>42</sub>) ; 8,02 (d, 2H, H<sub>53</sub>) ; 7,99 (d, 4H, H<sub>8</sub>) ; 7,58 (d, 8H, H<sub>26</sub>) ; 7,51 (d, 8H, H<sub>29</sub>) ; 7,34 (d, 8H, H<sub>20</sub>) ; 7,24 (d, 8H, H<sub>25</sub>) ; 6,96 (d, 8H, H<sub>30</sub>) ; 6,55 (dd, 4H, H<sub>7</sub>) ; 6,53 (d, 4H, H<sub>11</sub>) ; 4,31 (t, 8H, H<sub>17</sub>) ; 4,06 (t, 8H, H<sub>12</sub>) ; 3,99 (t, 8H, H<sub>32</sub>) ; 3,91-3,79 (2dd, 8H, H<sub>5</sub>) ; 2,01-1,85 (m, 30H, H en β des CH<sub>2</sub>O) ; 1,73-1,34 (m, 66H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H<sub>4</sub>) ; 0,95 (t, 12H, H<sub>1</sub>) ; 0,90 (t, 12H, H<sub>39</sub>).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 191,70 ; 165,32 ; 165,03 ; 164,85 ; 164,14 ; 163,52 ; 163,29 ; 162,09 ; 159,30 ; 156,04 ; 151,56 ; 150,96 ; 150,30 ; 140,41 ; 138,94 ; 134,70 ; 133,76 ; 133,00 ; 132,76 ; 131,90 ; 131,72 ; 131,19 ; 129,99 ; 129,57 ; 128,92 ; 128,43 ; 128,34 ; 127,84 ; 127,13 ; 127,02 ; 122,58 ; 122,32 ; 115,14 ; 110,89 ; 105,98 ; 100,40 ; 73,55 ; 69,09 ; 68,51 ; 66,00 ; 35,07 ; 32,22 ; 32,20 ; 29,76 ; 29,68 ; 29,64 ; 29,59 ; 29,40 ; 28,89 ; 26,42 ; 26,00 ; 23,05 ; 16,58 ; 14,25 ; 11,45.

Anal. Calc. pour C<sub>212</sub>H<sub>234</sub>O<sub>43</sub> (3470,15) : C, 73,38 ; H, 6,80.

trouvé : C, 73,22 ; H, 6,81.

MS (MALDI) : 3492,61 [M+Na]<sup>+</sup>.

**91\***

A une solution de **90** (450 mg ; 0,13 mmol) dans le THF (25 ml) et dans l'eau déminéralisée (5 ml), sont ajoutés du NaClO<sub>2</sub> (36 mg ; 0,40 mmol) et du H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H (39 mg ; 0,40 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante. Le THF est évaporé sous pression réduite et la solution aqueuse résultante est diluée dans de l'eau (10 ml). Le produit est extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, puis évaporées à sec sous pression réduite. Le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 100/4). Le résidu est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis précipité dans du méthanol. Le produit **91** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 85% (383 mg).

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,89 (t, 1H, H49) ; 8,56 (t, 2H, 2H, H44) ; 8,34 (d, 2H, H47) ; 8,29 (d, 2H, H54) ; 8,23 (2d superposé, 10H, H21 et H53) ; 8,09 (d, 4H, H42) ; 7,98 (d, 4H, H8) ; 7,58 (d, 8H, H26) ; 7,51 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 6,95 (d, 8H, H30) ; 6,55 (ddd, 8H, H7 et H11) ; 4,30 (t, 8H, H17) ; 4,05 (t, 8H, H12) ; 3,98 (t, 8H, H32) ; 3,90-3,77 (2dd, 8H, H5) ; 1,91-1,72 (m, 30H, H en β des CH<sub>2</sub>O) ; 1,64-1,24 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,89 (t, 12H, H39).

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 165,32 ; 165,04 ; 164,86 ; 164,18 ; 163,53 ; 163,29 ; 162,09 ; 159,29 ; 156,05 ; 151,58 ; 150,97 ; 150,30 ; 138,93 ; 134,70 ; 133,37 ; 132,99 ; 132,76 ; 131,90 ; 131,71 ; 130,68 ; 128,95 ; 128,34 ; 127,84 ; 127,14 ; 127,02 ; 122,58 ; 122,32 ; 115,14 ; 110,89 ; 105,99 ; 100,40 ; 73,55 ; 69,09 ; 68,51 ; 66,00 ; 35,07 ; 32,22 ; 32,21 ; 29,76 ; 29,68 ; 29,64 ; 29,39 ; 28,89 ; 26,42 ; 25,99 ; 23,04 ; 16,57 ; 14,24 ; 11,45.

Anal. Calc. pour C<sub>212</sub>H<sub>234</sub>O<sub>44</sub> (3486,15) : C, 73,04 ; H, 6,77.

trouvé : C, 72,77 ; H, 6,77.

MS (MALDI) : 3508,59 [M+Na]<sup>+</sup>.

## **10 Bibliographie**



- 1 F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421.
- 2 O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1898**, 4, 462.
- 3 G. Friedel, *Ann. Physique* **1922**, 18, 273.
- 4 D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 5, 75.
- 5 G. W. Gray, A. Mosley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 37, 213.
- 6 D. J. Byron, D. A. Kearing, M. T. O'Neil, R. C. Wilson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 58, 179.
- 7 K. Seto, H. Shimojitosyo, H. Imazaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 182b, 351.
- 8 T. Inukai, S. Saitoh, H. Inoue, K. Miyazawa, K. Terashima, K. Furukawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 141, 251.
- 9 K. Karatoh, M. Sakamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 182B, 339.
- 10 A. W. Anderson, N. G. Merckling, *Brevet No US2721189*, **1955**.
- 11 N. Calderon, H. Y. Chen, *K. W. Sc.* **1967**, 34, 3327.
- 12 J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Die Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- 13 W. J. Gensler, S. Chan, D. B. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 436.
- 14 T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 34, 18.
- 15 R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1423.
- 16 R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- 17 K. C. Wallace, A. H. Liu, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4964.
- 18 P. E. McGovern, R. H. Michel, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 152.
- 19 R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, 243, 907.
- 20 O. Fujimura, G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4029.
- 21 S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974.
- 22 M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953.
- 23 M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247.
- 24 J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791.
- 25 S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9973.
- 26 J.-M. Basset, M. Leconte, F. Lefebvre, J. G. Hamilton, J. J. Rooney, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3499.
- 27 A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8275.
- 28 A. Fürstner, C. Nevado, M. Tremblay, C. Chevrier, F. Teplý, C. Aïssa, M. Waser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5837.
- 29 A. Fürstner, T. Dierkes, O. R. Thiel, G. Blanda, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5286.
- 30 C. Aïssa, R. Riveiros, J. Ragot, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15512.
- 31 M. C. Pirrung, G. Biswas, T. R. Ibarra-Rivera, *Organic Letters* **2010**, 12, 2402.
- 32 E. N. Prabhakaran, I. N. Rao, A. Boruah, J. Iqbal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8247.
- 33 R. Kaul, S. Surprenant, W. D. Lubell, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3838.
- 34 S. N. Khan, A. Kim, R. H. Grubbs, Y.-U. Kwon, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2952.
- 35 J. Elaridi, J. Patel, W. R. Jackson, A. J. Robinson, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7538.
- 36 Y. A. Lin, J. M. Chalker, N. Floyd, G. a. J. L. Bernardes, B. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9642.
- 37 M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565.
- 38 H. Qin, B. J. Chakulski, I. A. Rousseau, J. Chen, X. Q. Xie, P. T. Mather, *Macromolecules* **2004**, 37, 5239.

- 39 V. Lapinte, P. de Frémont, V. Montembault, L. Fontaine, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1238.
- 40 G. Jiang, R. Ponnampati, R. Pernites, M. J. Felipe, R. Advincula, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10262.
- 41 A. Carrillo, R. S. Kane, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3352.
- 42 S. Hilf, R. H. Grubbs, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11040.
- 43 M. Weck, B. Mohr, B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6430.
- 44 S. H. Kim, H. J. Lee, S. H. Jin, H. N. Cho, S. K. Choi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 309.
- 45 D. M. Walba, R. S. P. Keller, N. A. Clark, M. Hillmyer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2740.
- 46 G. Trimmel, S. Riegler, G. Fuchs, C. Slugovc, F. Stelzer, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 176.
- 47 S.-H. Joo, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, D.-C. Kim, W.-C. Zin, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6704.
- 48 M.-H. Li, P. Keller, P.-A. Albouy, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2284.
- 49 D. M. Walba, H. Yang, P. Keller, C. Zhu, R. Shao, D. A. Coleman, C. D. Jones, N. A. Clark, *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, *30*, 1894.
- 50 A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783.
- 51 A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.
- 52 K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490.
- 53 T. J. Donohoe, N. J. Race, J. F. Bower, C. K. A. Callens, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4094.
- 54 Y. A. Lin, J. M. Chalker, B. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16805.
- 55 Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741.
- 56 R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
- 57 R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.
- 58 J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605.
- 59 R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342.
- 60 T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- 61 P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- 62 E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- 63 D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- 64 R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.
- 65 T.-L. Choi, C. W. Lee, A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10417.
- 66 J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
- 67 I. C. Stewart, C. J. Douglas, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 441.
- 68 S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- 69 S. C. Marinescu, D. S. Levine, Y. Zhao, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11512.
- 70 B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16277.
- 71 D. V. Peryshkov, R. R. Schrock, M. K. Takase, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20754.
- 72 B. K. Keitz, K. Endo, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9686.
- 73 R. M. Thomas, A. Fedorov, B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2011**, *30*, 6713.
- 74 B. K. Keitz, K. Endo, P. R. Patel, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 693.

- 75 S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4558.  
76 M. Ulman, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2484.  
77 K. A. Burdett, L. D. Harris, P. Margl, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, P. C. Saucier, E. P. Wasserman, *Organometallics* **2004**, *23*, 2027.  
78 B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5974.  
79 C. Costabile, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9592.  
80 C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496.  
81 A. G. Wenzel, G. Blake, D. G. VanderVelde, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6429.  
82 D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard Iii, *Chem. Commun.* **2008**, 6194.  
83 M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.  
84 A. K. Chatterjee, T. L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360.  
85 D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42.  
86 C. O. Liang, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6276.  
87 A. L. Garner, K. Koide, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5235.  
88 B. N. Norris, T. Pan, T. Y. Meyer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5514.  
89 A. A. Poeylaut-Palena, S. A. Testero, E. G. Mata, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2024.  
90 J. K. Lee, K.-B. Lee, D. J. Kim, I. S. Choi, *Langmuir* **2003**, *19*, 8141.  
91 F. Wang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11181.  
92 C. Ornelas, D. Mery, E. Cloutet, J. R. Aranzas, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1495.  
93 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.  
94 R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633.  
95 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.  
96 C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.  
97 M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.  
98 V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51.  
99 F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 210.  
100 S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *20*, 2311.  
101 W. G. Lewis, F. G. Magallon, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9152.  
102 B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15020.  
103 S. Quader, S. E. Boyd, I. D. Jenkins, T. A. Houston, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1962.  
104 L. V. Lee, M. L. Mitchell, S.-J. Huang, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9588.  
105 L. D. Pachón, J. H. van Maarseveen, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 81.  
106 H. A. Orgueira, D. Fokas, Y. Isome, P. C.-M. Chan, C. M. Baldino, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2911.  
107 M. Ahlquist, V. V. Fokin, *Organometallics* **2007**, *26*, 4389.  
108 V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210.  
109 C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2101.  
110 H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128.  
111 C. D. Hein, X.-M. Liu, D. Wang, *Pharmaceutical Research* **2008**, *25*, 2216.  
112 G. C. Tron, T. Pirali, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba, A. A. Genazzani, *Med. Res. Rev.* **2007**, *28*, 278.  
113 A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 715.

- 114 F. Amblard, J. H. Cho, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4207.
- 115 H. D. Agnew, R. D. Rohde, S. W. Millward, A. Nag, W.-S. Yeo, J. E. Hein, S. M. Pitram, A. A. Tariq, V. M. Burns, R. J. Krom, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, J. R. Heath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4944.
- 116 N. P. Grimster, B. Stump, J. R. Fotsing, T. Weide, T. T. Talley, J. G. Yamauchi, Á. Nemezc, C. Kim, K.-Y. Ho, K. B. Sharpless, P. Taylor, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6732.
- 117 J. Szychowski, A. Mahdavi, J. J. L. Hodas, J. D. Bagert, J. T. Ngo, P. Landgraf, D. C. Dieterich, E. M. Schuman, D. A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18351.
- 118 E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3097.
- 119 C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *67*, 3057.
- 120 N. G. Angelo, P. S. Arora, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7963.
- 121 S. Löber, P. Rodriguez-Loaiza, P. Gmeiner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1753.
- 122 W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 15.
- 123 W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 952.
- 124 J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 1052.
- 125 J.-F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018.
- 126 M. Meldal, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 1016.
- 127 A. Saha, S. Ramakrishna, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4956.
- 128 J. Sinha, R. Sahoo, A. Kumar, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2015.
- 129 D. D. Díaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4392.
- 130 M. J. Joralemon, R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16892.
- 131 J. M. Spruell, M. Wolffs, F. A. Leibfarth, B. C. Stahl, J. Heo, L. A. Connal, J. Hu, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16698.
- 132 V. Aucagne, J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, A. Viterisi, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950.
- 133 W. R. Dichtel, O. Š. Miljanić, J. M. Spruell, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10388.
- 134 V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186.
- 135 I. Aprahamian, W. R. Dichtel, T. Ikeda, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1287.
- 136 T. Palacin, H. L. Khanh, B. Jusselme, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi, S. p. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15394.
- 137 R. K. O'Reilly, M. J. Joralemon, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6776.
- 138 R. K. O'Reilly, M. J. Joralemon, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5976.
- 139 P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928.
- 140 C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200.
- 141 B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1.
- 142 M. Malkoch, K. Schleicher, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, T. P. Russell, P. Wu, V. V. Fokin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3663.
- 143 C. t. Ornelas, J. Broichhagen, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3923.

- 144 E. Boisselier, A. K. Diallo, L. Salmon, C. Ornelas, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2729.
- 145 D. Astruc, L. Liang, A. Rapakousiou, J. Ruiz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 630.
- 146 S. Mischler, S. Guerra, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2183.
- 147 E. Arnáiz, L. I. Doucede, S. García-Gallego, K. Urbiola, R. Gómez, C. Tros de Ilarduya, F. J. de la Mata, *Mol. Pharmaceutics* **2011**, *9*, 433.
- 148 R. H. G. J. B. Matson, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5626.
- 149 G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H. C. z. Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12435.
- 150 S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barberá, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, R. Deschenaux, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.
- 151 R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Matter. Chem.* **1993**, *3*, 214.
- 152 C. Kopp, *Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel* **2010**.
- 153 V. Ladmiral, G. Mantovani, G. J. Clarkson, S. Cauet, J. L. Irwin, D. M. Haddleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4823.
- 154 R. Ranjan, W. J. Brittain, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 1104.
- 155 M. Degirmenci, N. Genli, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*.
- 156 M. Xie, J. Shi, L. Ding, J. Li, H. Han, Y. Zhang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3022.
- 157 A. Gozgen, A. Dag, H. Durmaz, O. Sirkecioglu, G. Hizal, U. Tunca, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 497.
- 158 A. Dag, H. Durmaz, O. Sirkecioglu, G. Hizal, U. Tunca, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 2344.
- 159 P. G. Clark, E. N. Guidry, W. Y. Chan, W. E. Steinmetz, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3405.
- 160 M. Schulz, S. Tanner, H. Barqawi, W. H. Binder, *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2010**, *48*, 671.
- 161 K. Zhang, M. A. Lackey, Y. Wu, G. N. Tew, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6906.
- 162 A. Britze, V. Möllmann, G. Grundmeier, H. Luftmann, D. Kuckling, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 679.
- 163 S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
- 164 S. Campidelli, C. Eng, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2003**, 1520.
- 165 P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9070.
- 166 P. Busson, J. Ortegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221.
- 167 N. Maringa, *Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel* **2006**.
- 168 B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Matter. Chem.* **2001**, *11*.
- 169 S. Frein, *Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel* **2009**.

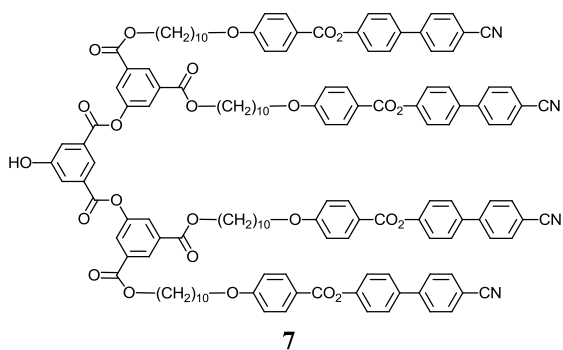
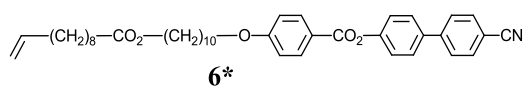
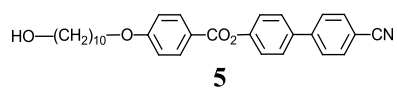
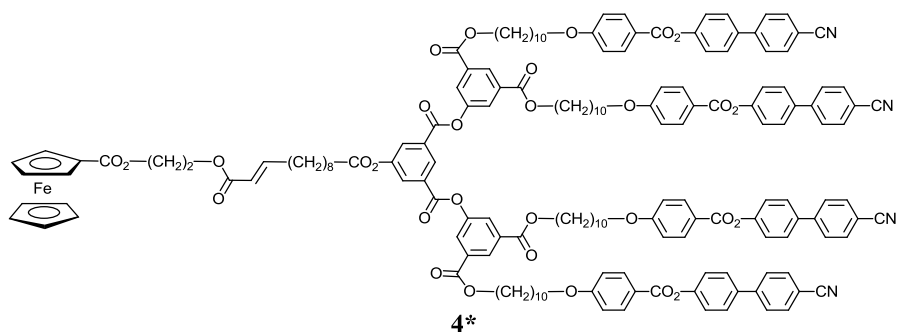
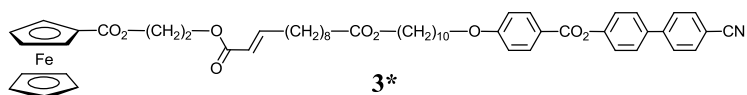
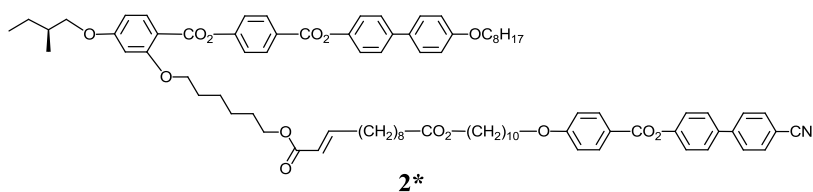
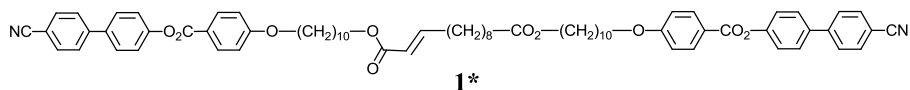


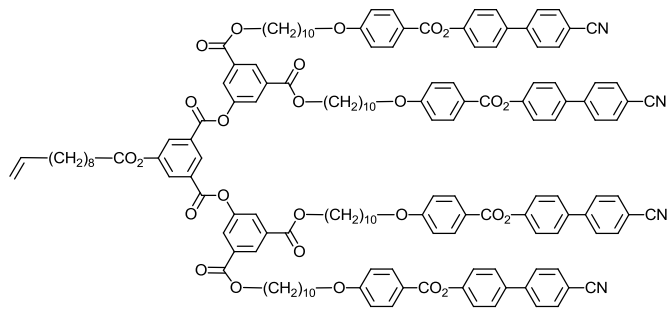
## **11 Annexes**



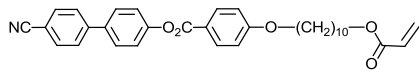
## 11.1 Annexe I : Structures des composés

**Remarque :** Les composés dont le numéro de code est suivi d'un astérisque (\*), correspondent à des composés nouveaux.

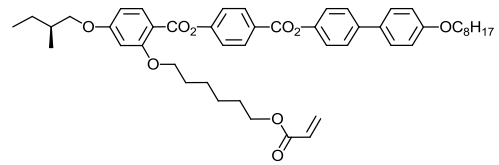




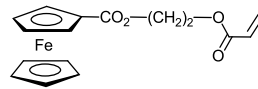
**8\***



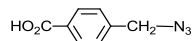
**9\***



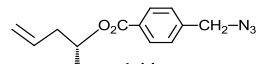
**11\***



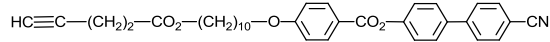
**12\***



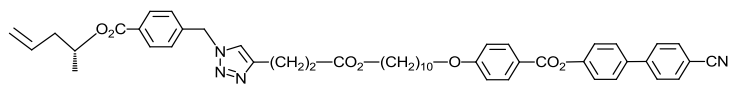
**13**



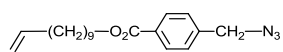
**14\***



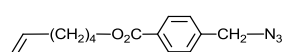
**15**



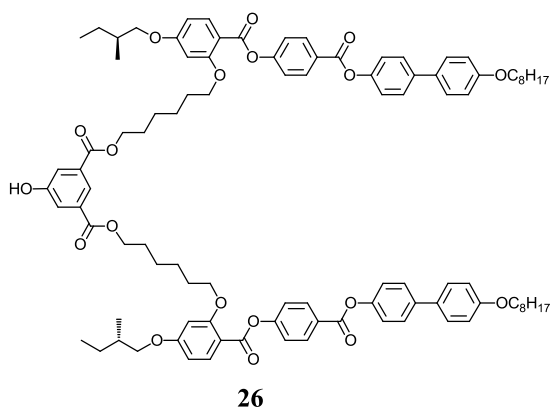
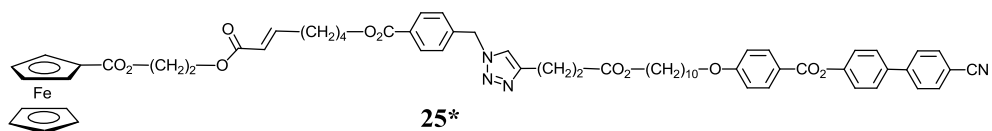
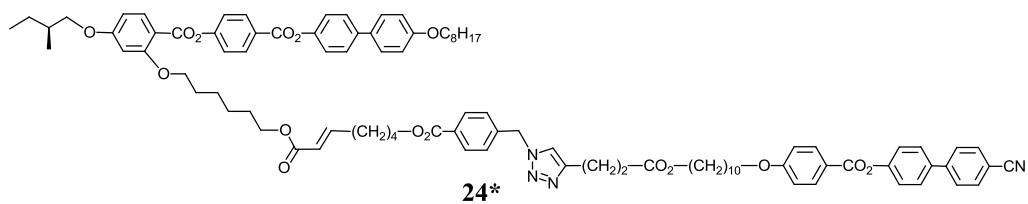
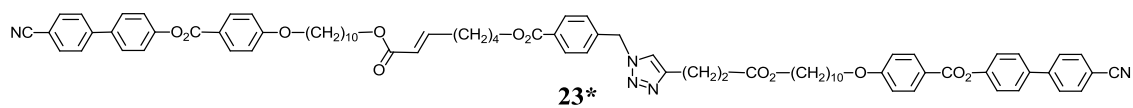
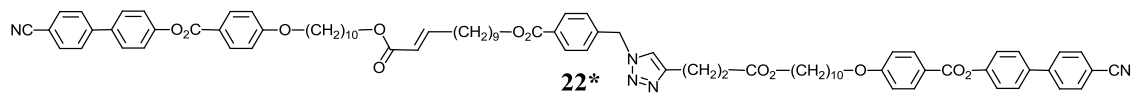
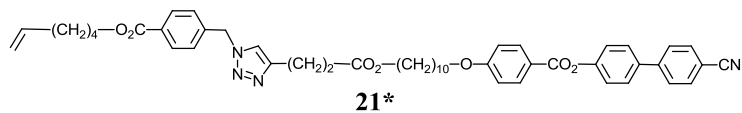
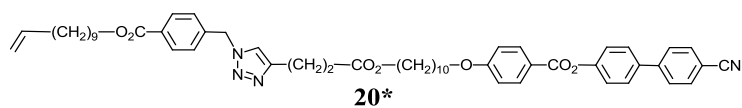
**16\***

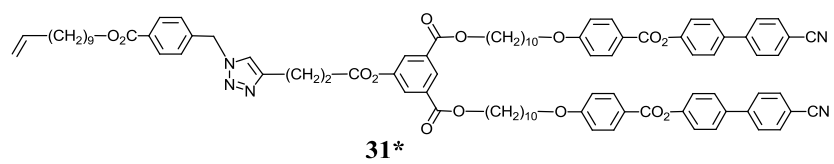
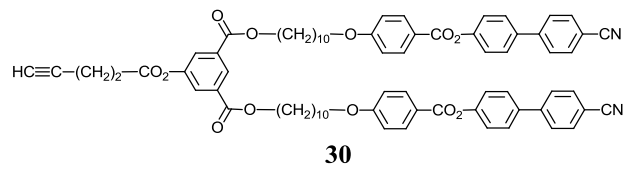
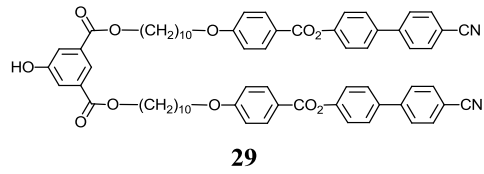
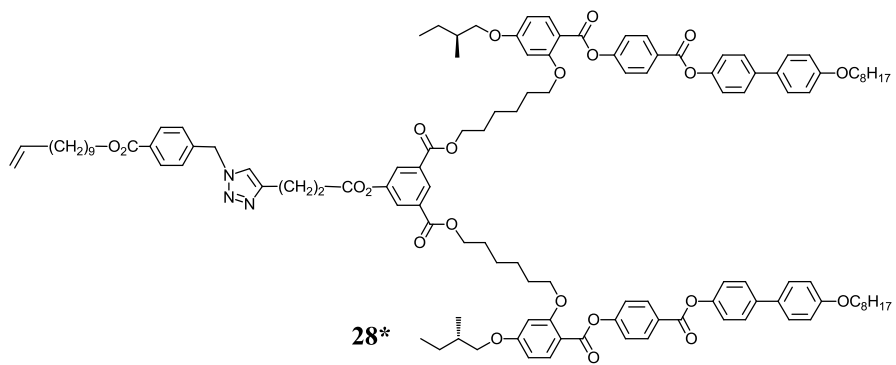
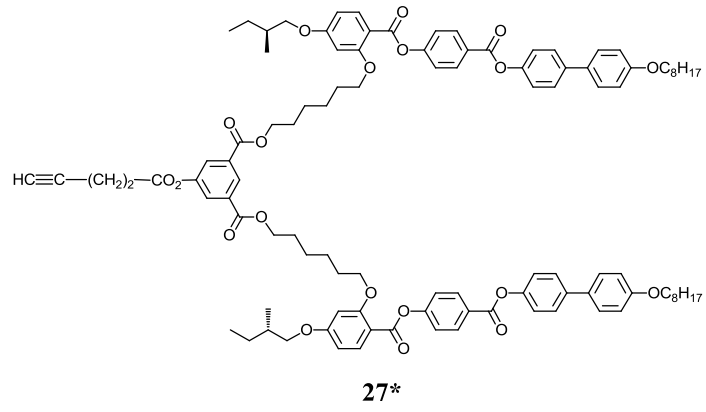


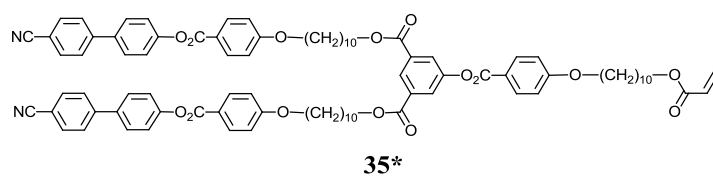
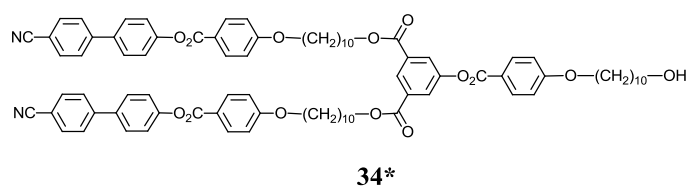
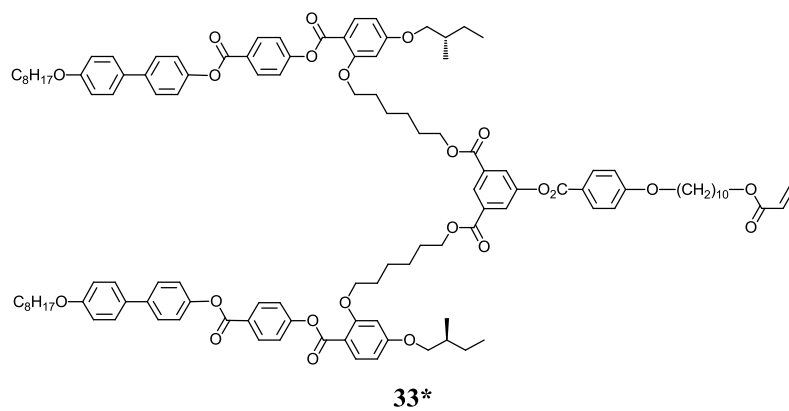
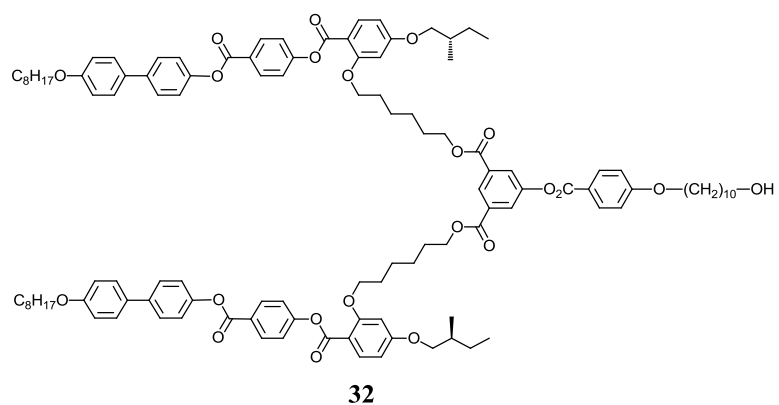
**18\***

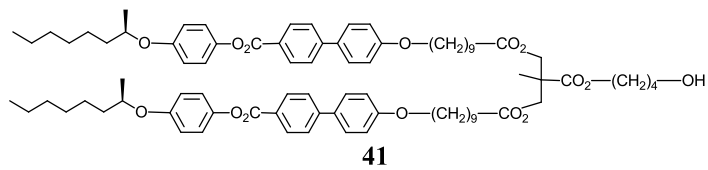
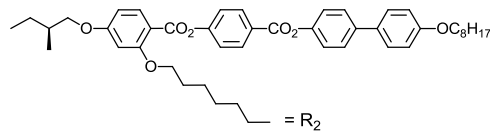
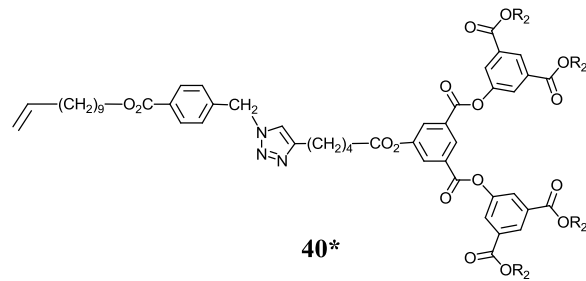
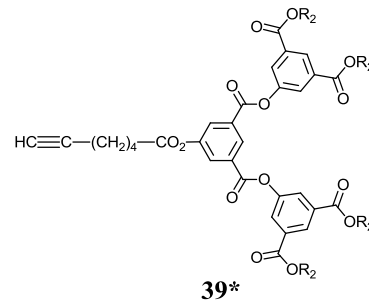
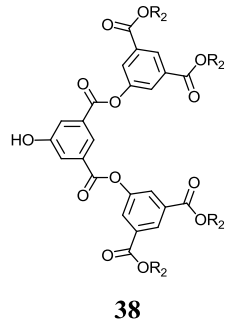
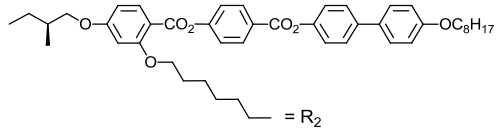
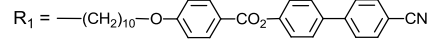
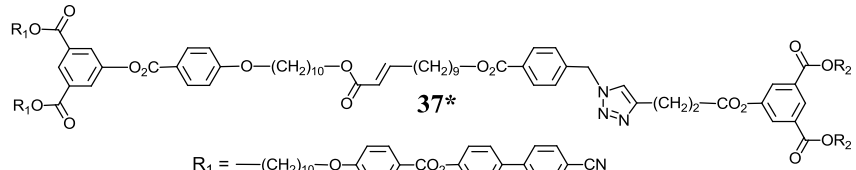
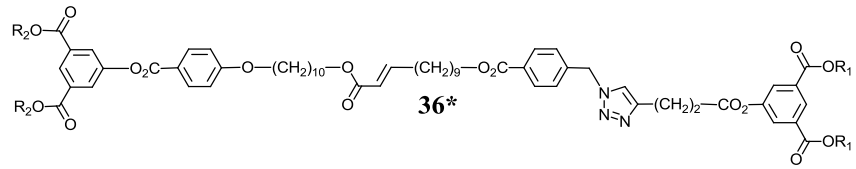


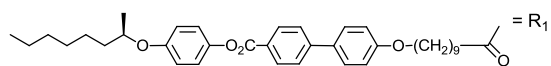
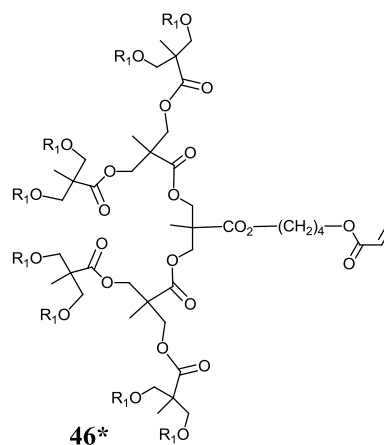
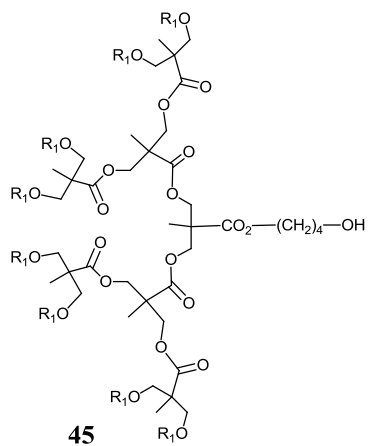
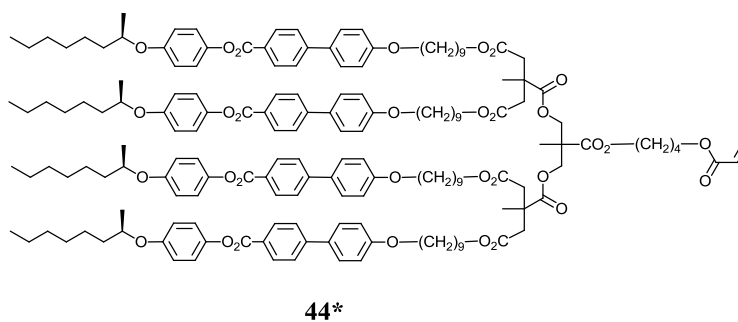
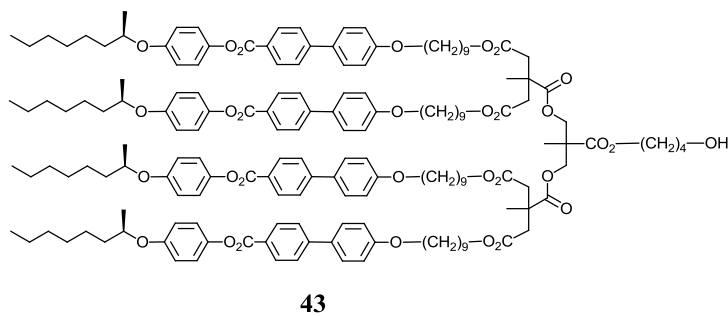
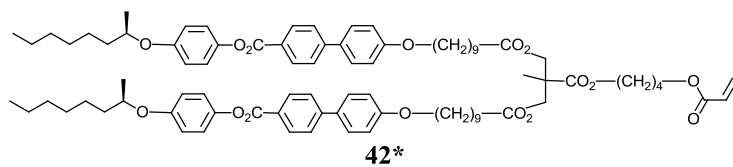
**19\***

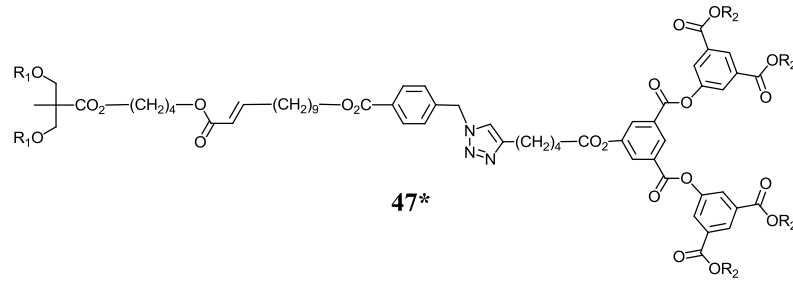




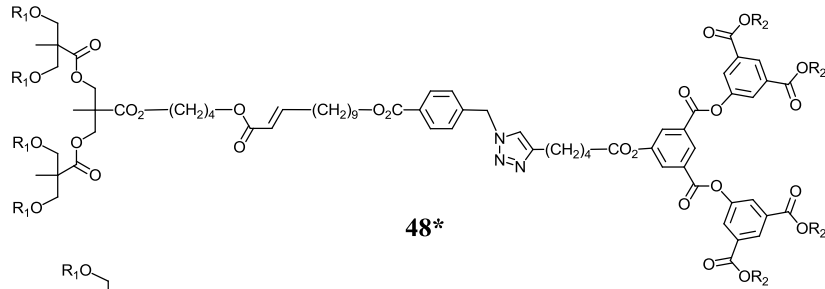




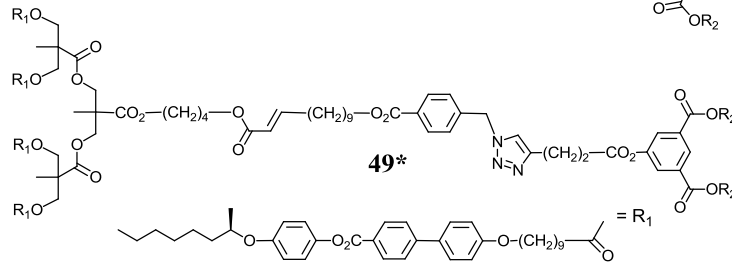




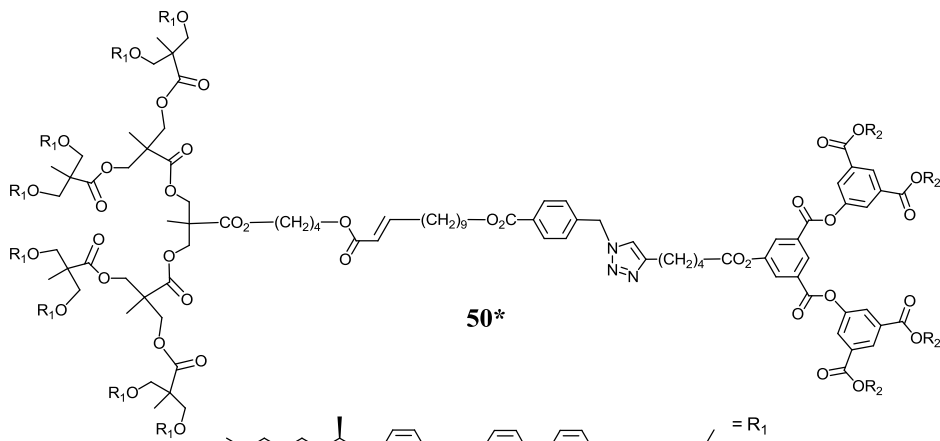
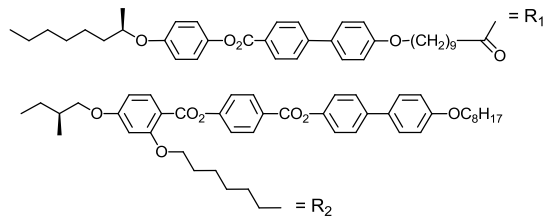
47\*



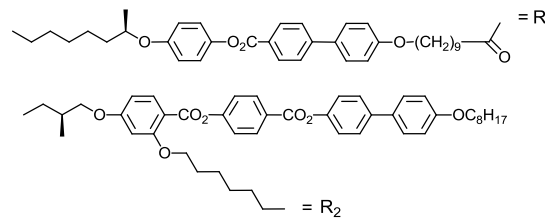
48\*

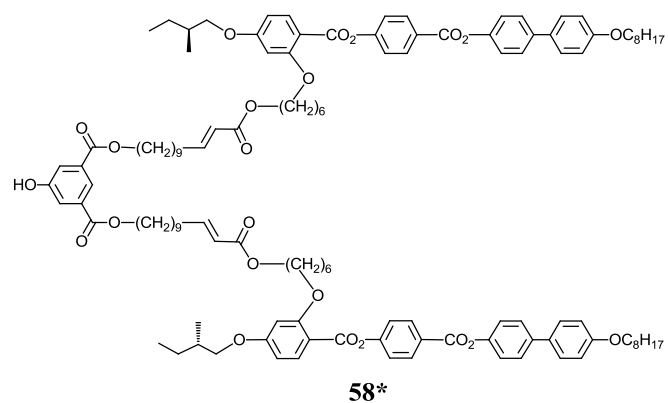
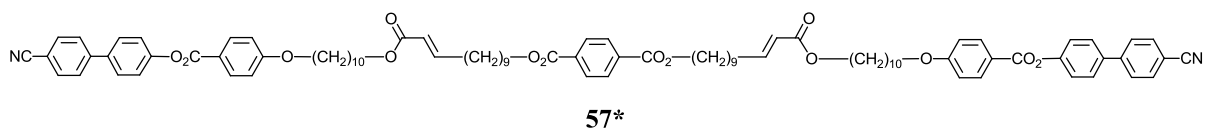
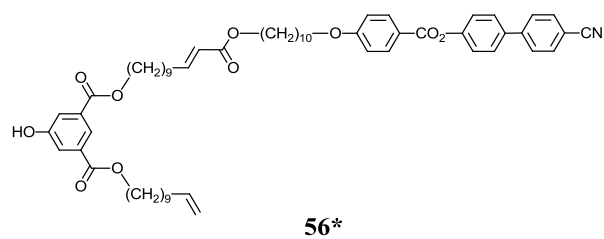
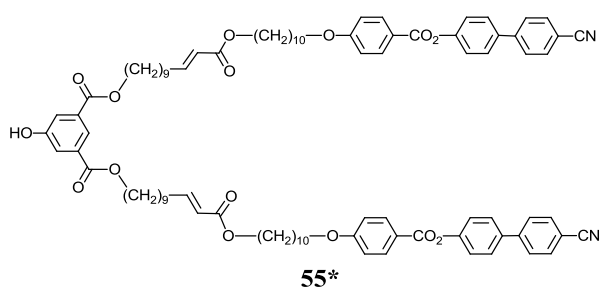
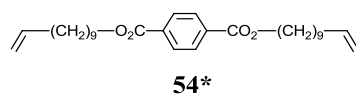
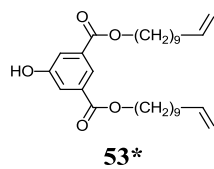
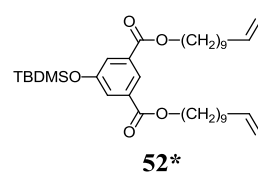
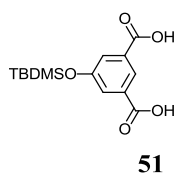


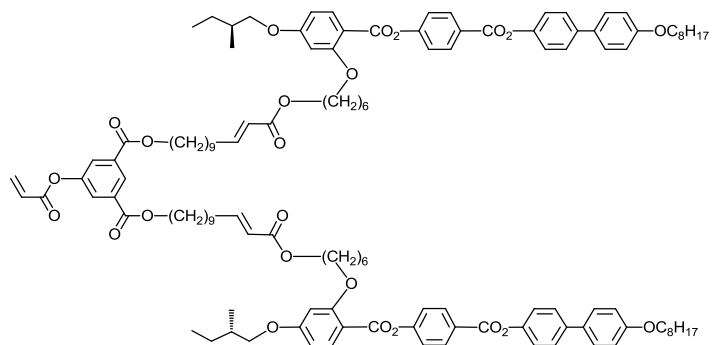
49\*



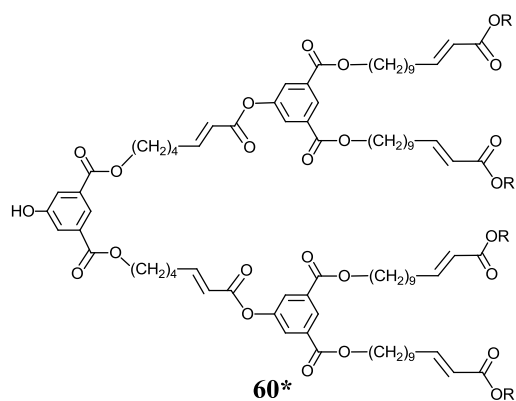
50\*



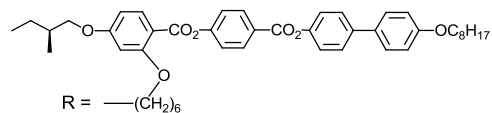




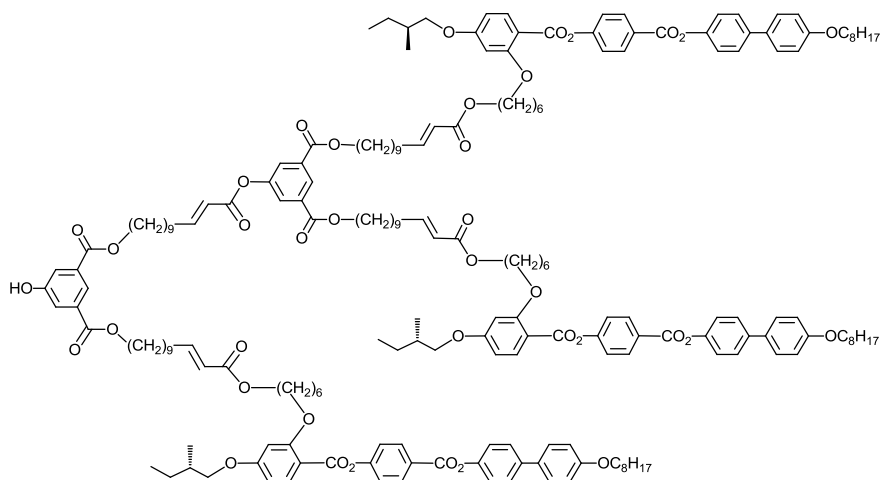
59\*



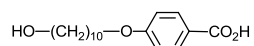
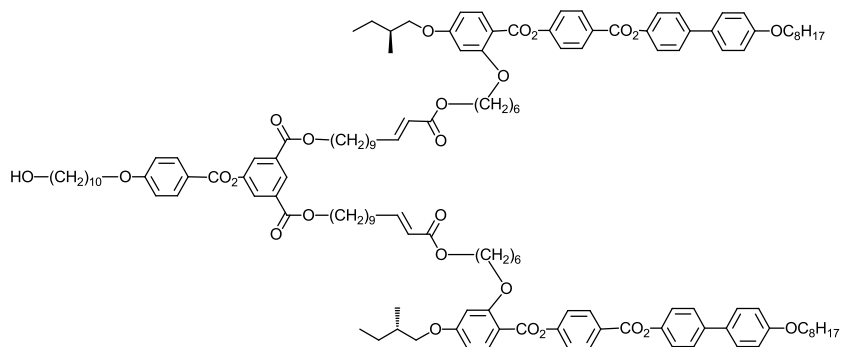
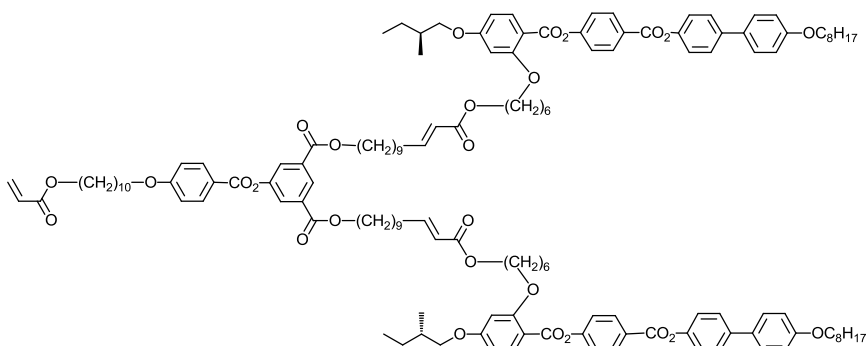
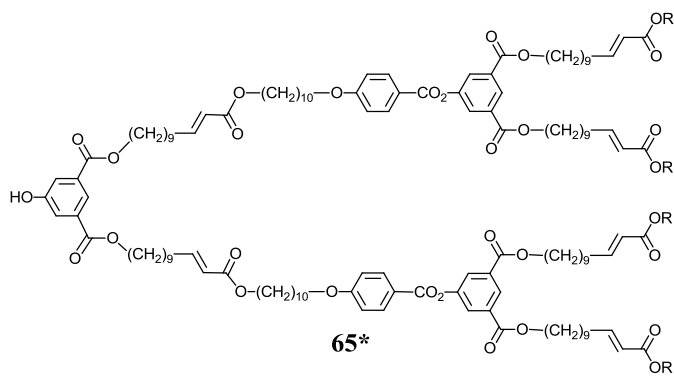
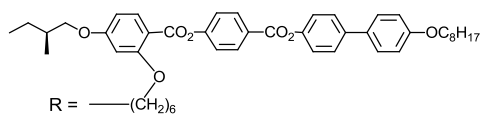
60\*

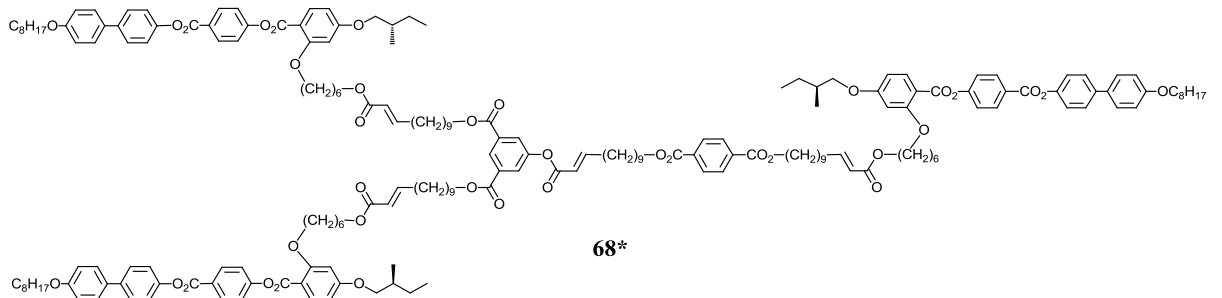
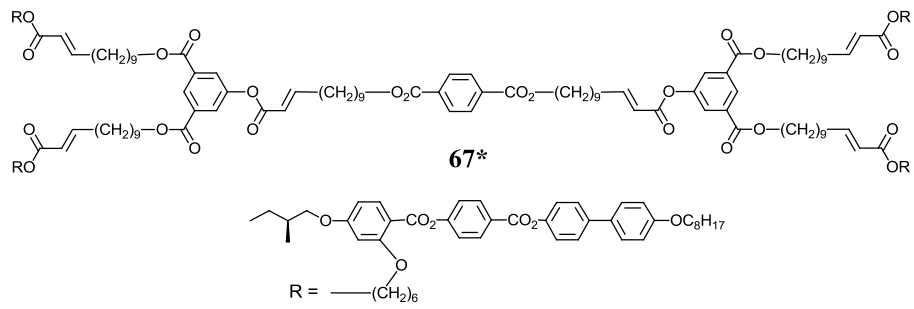
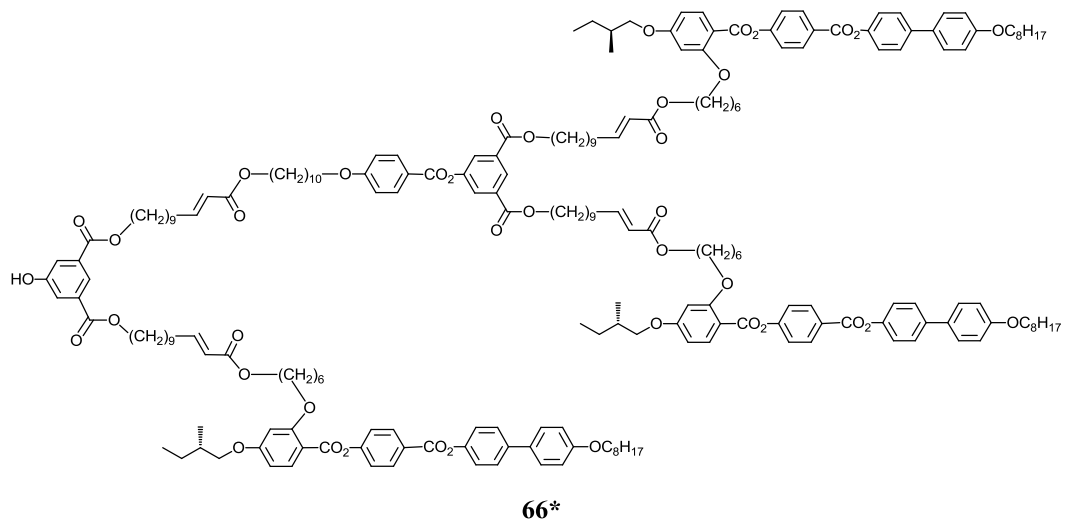


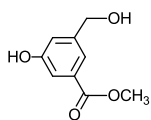
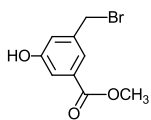
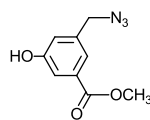
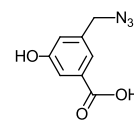
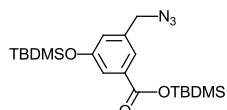
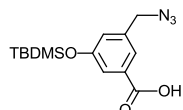
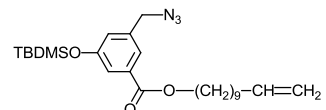
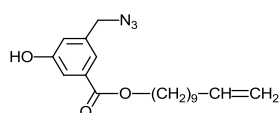
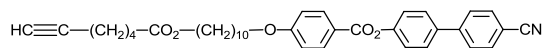
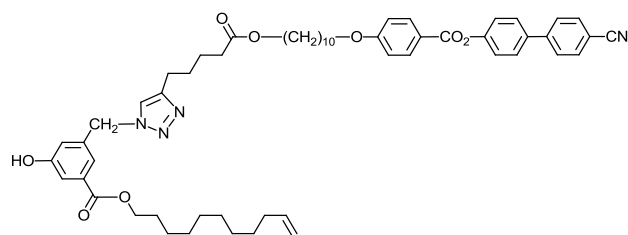
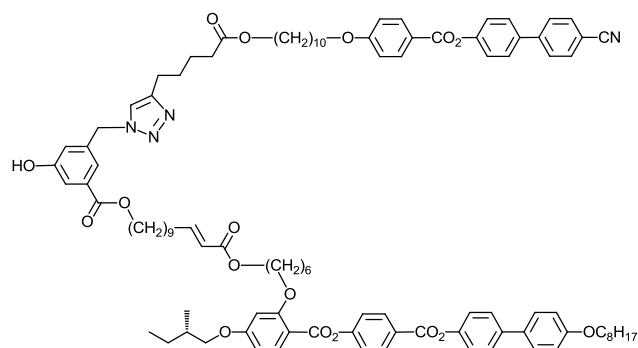
R = —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>

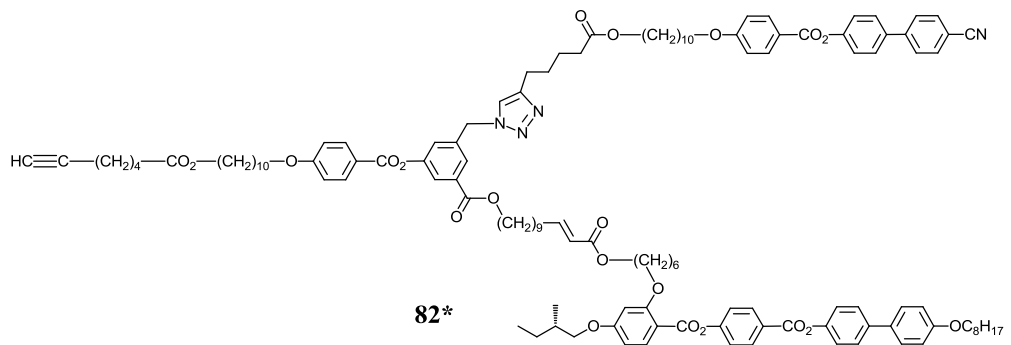
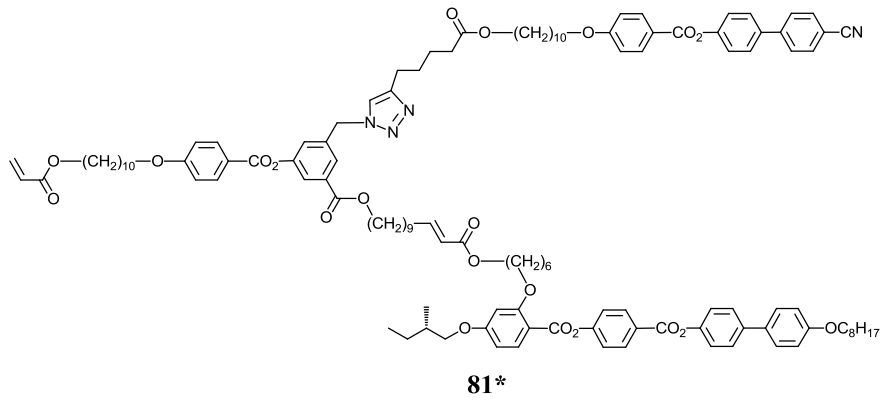
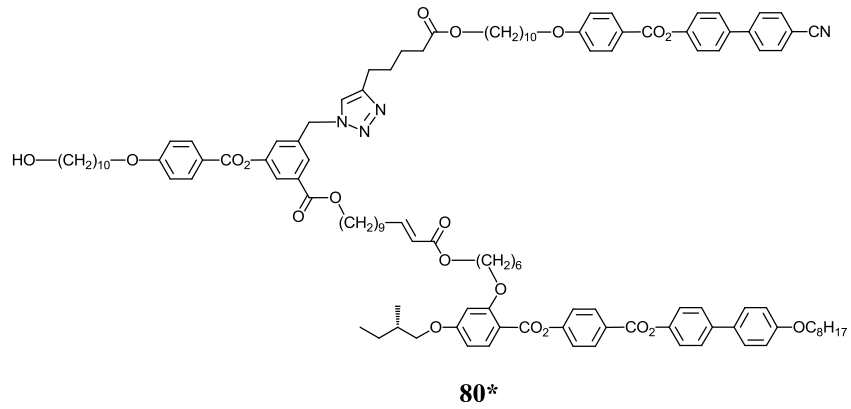


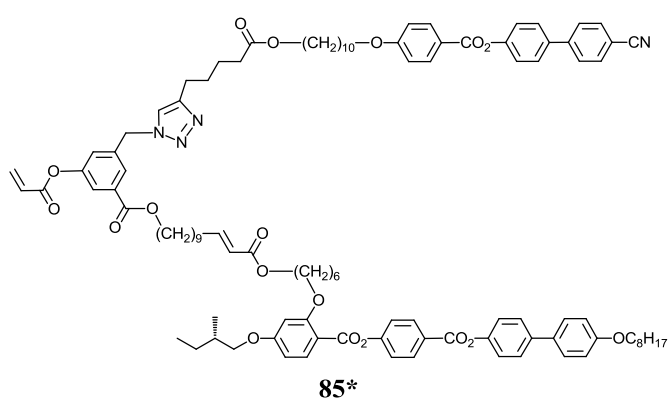
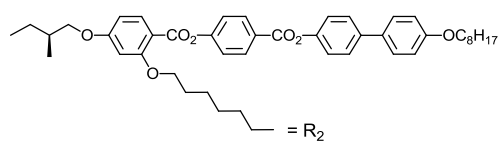
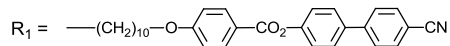
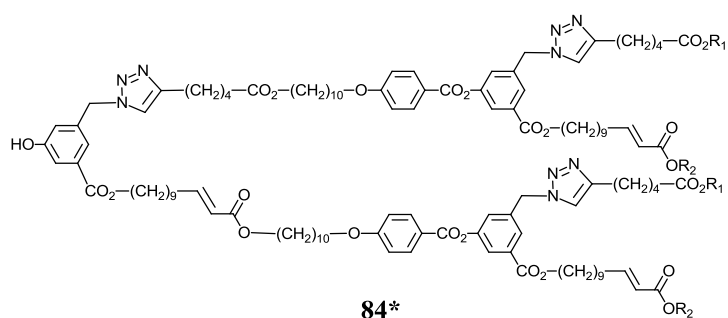
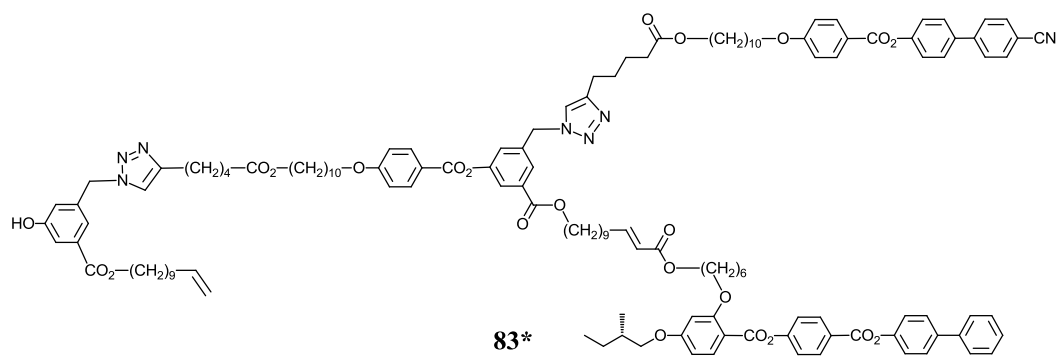
61\*

**62****63\*****64\*****65\***R =  $-(\text{CH}_2)_6-$

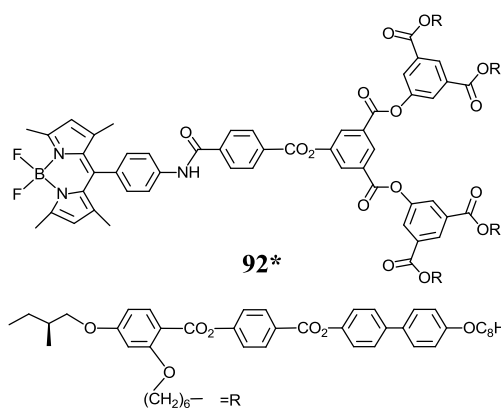
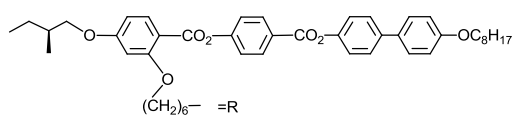
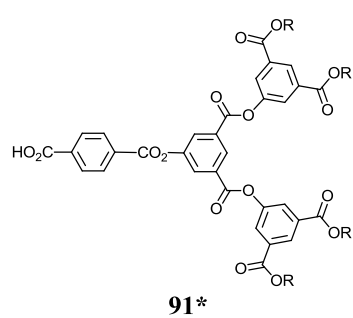
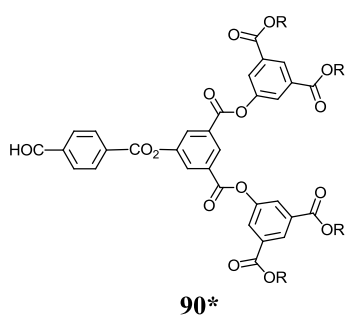
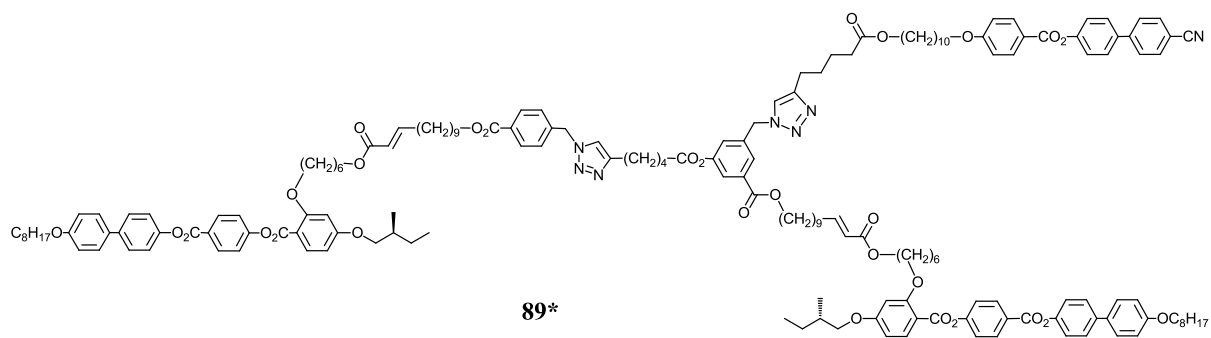


**69****70****71****72****73\*****74\*****75\*****76\*****77****78\*****79\***



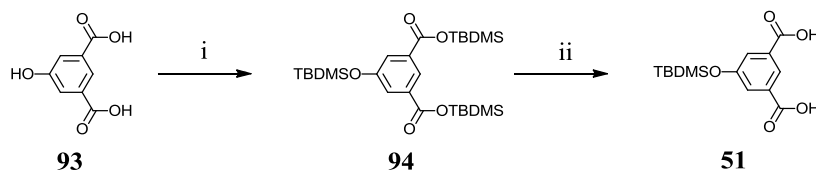






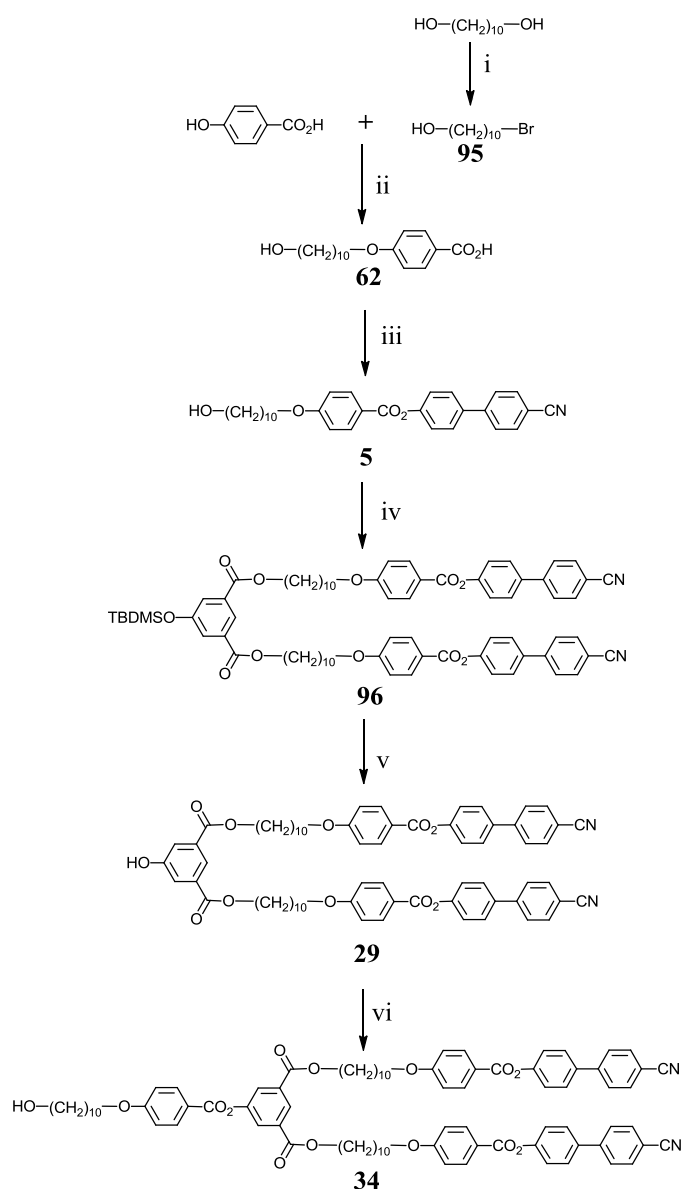
## 11.2 Annexe II : Schémas de synthèse des composés de base

### 11.2.1 Schémas de synthèse des dendrons cyanobiphényles

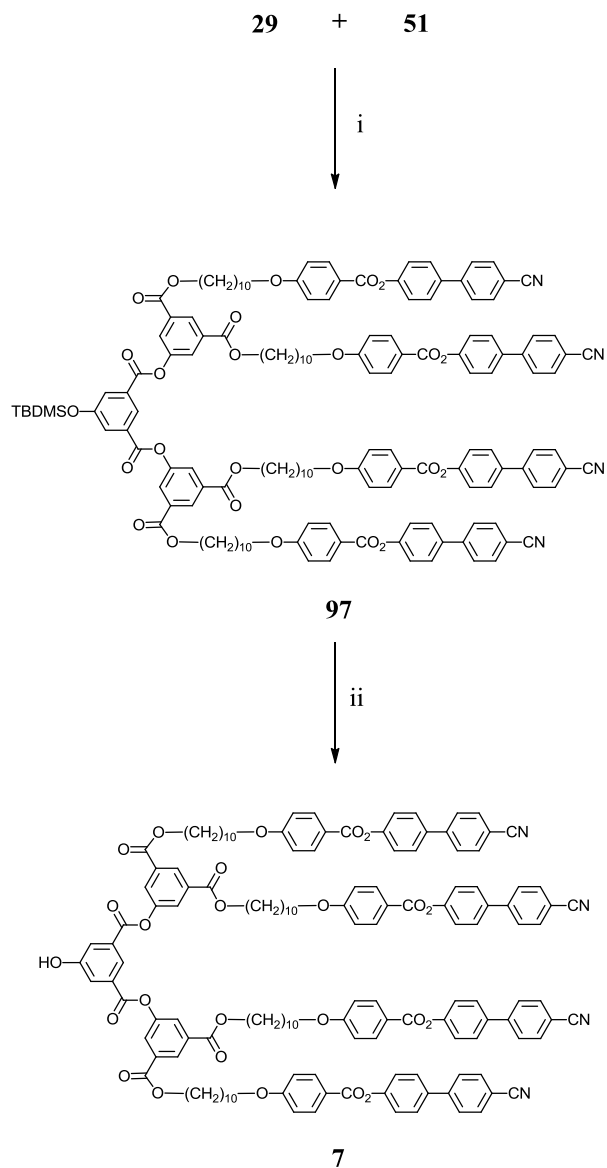


**Schéma 11.1** i) TBDMSCl, DMAP, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 92%.

ii) THF, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H glacial, t.a. 3h, 87%.

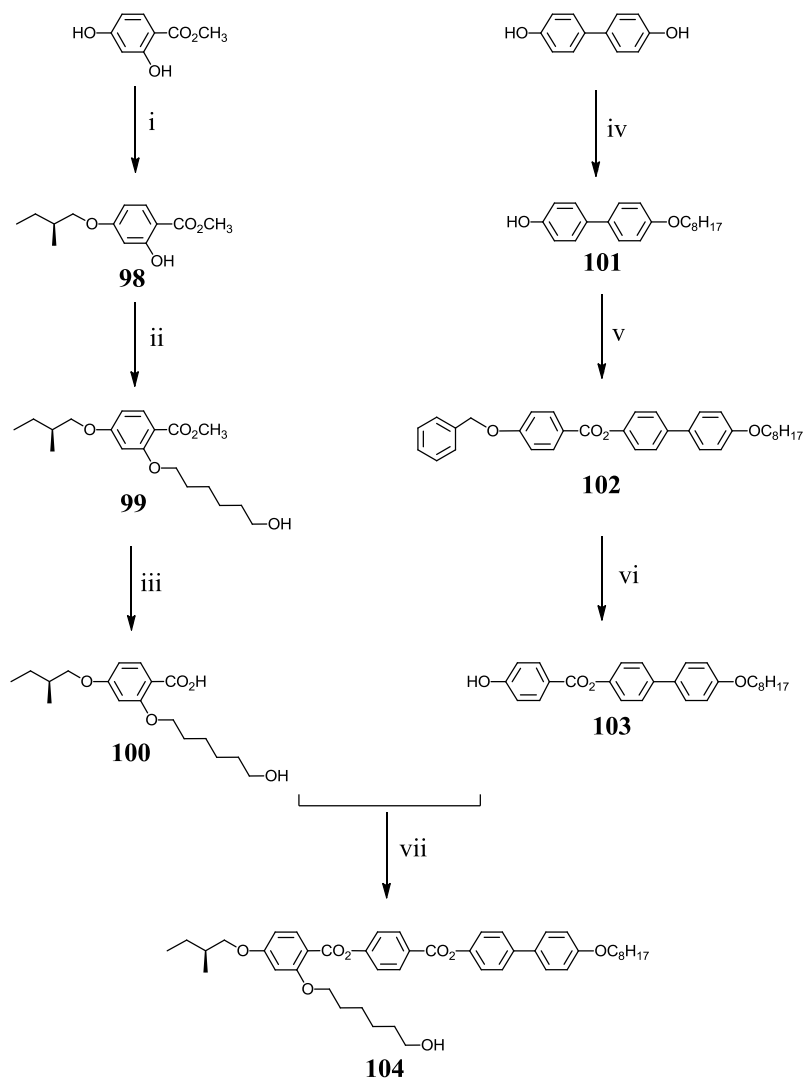


**Schéma 11.2** i) HBr, éther de pétrole, reflux 3 jours, 69% ; ii) acide 4-hydroxybenzoïque, NaOH 4N, EtOH, reflux 24h, HCl, 60% ; iii) 4-hydroxycyanobiphényle, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., 1 nuit, 82% ; iv) DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a. 1 nuit, 89% ; v) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6-7 H<sub>2</sub>O, THF/H<sub>2</sub>O (5/1), 50°C 20h, 98% ; vi) composé **62**, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a. 1 nuit, 68%.

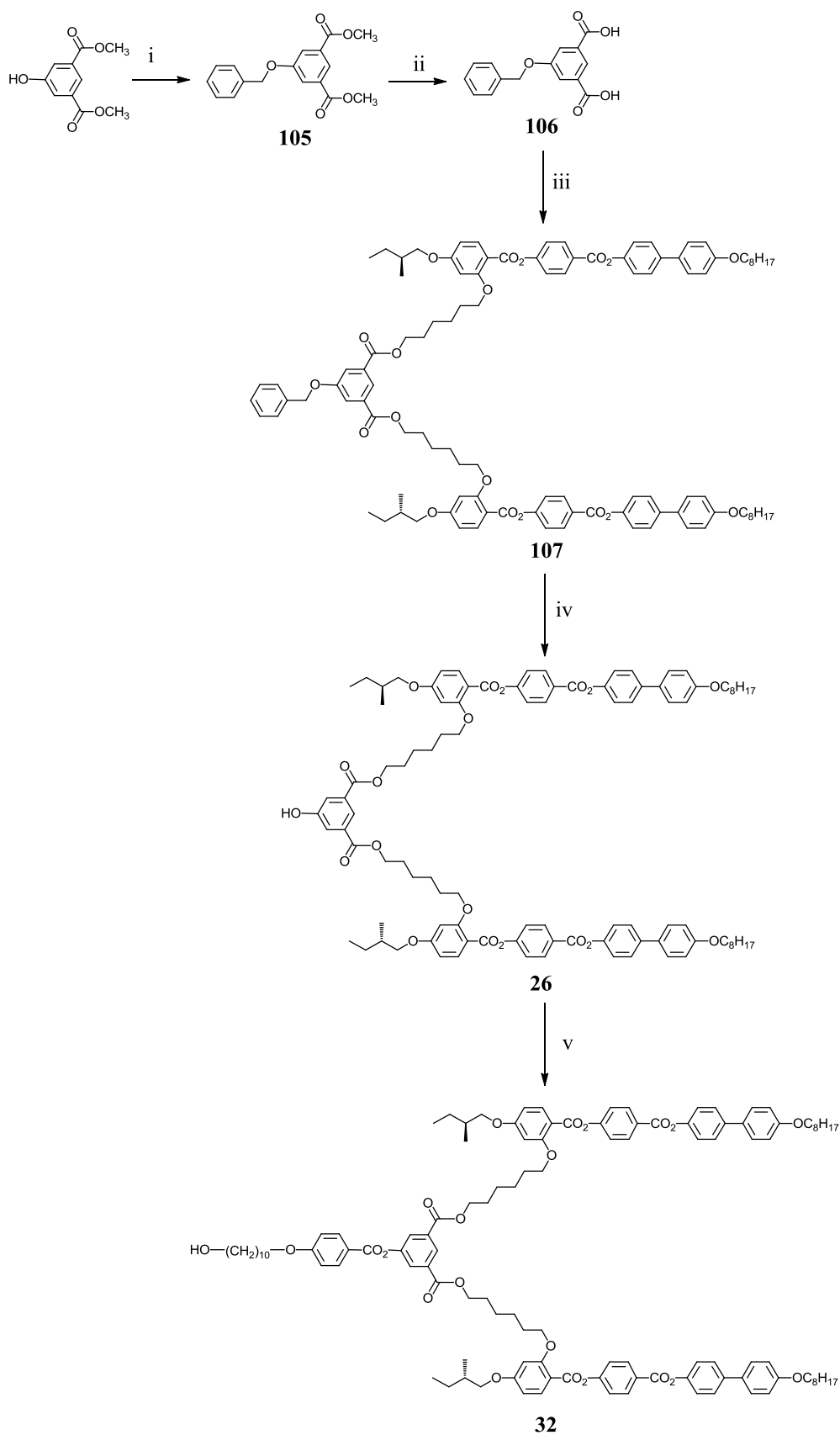


**Schéma 11.3** i. DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a. 1 nuit, 87% ;  
ii. Zn (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7 H<sub>2</sub>O, THF/H<sub>2</sub>O (5/1), 50°C 20h, 90%.

## 11.2.2 Schémas de synthèse des dendrons poly(aryl esters) nématiques chiraux



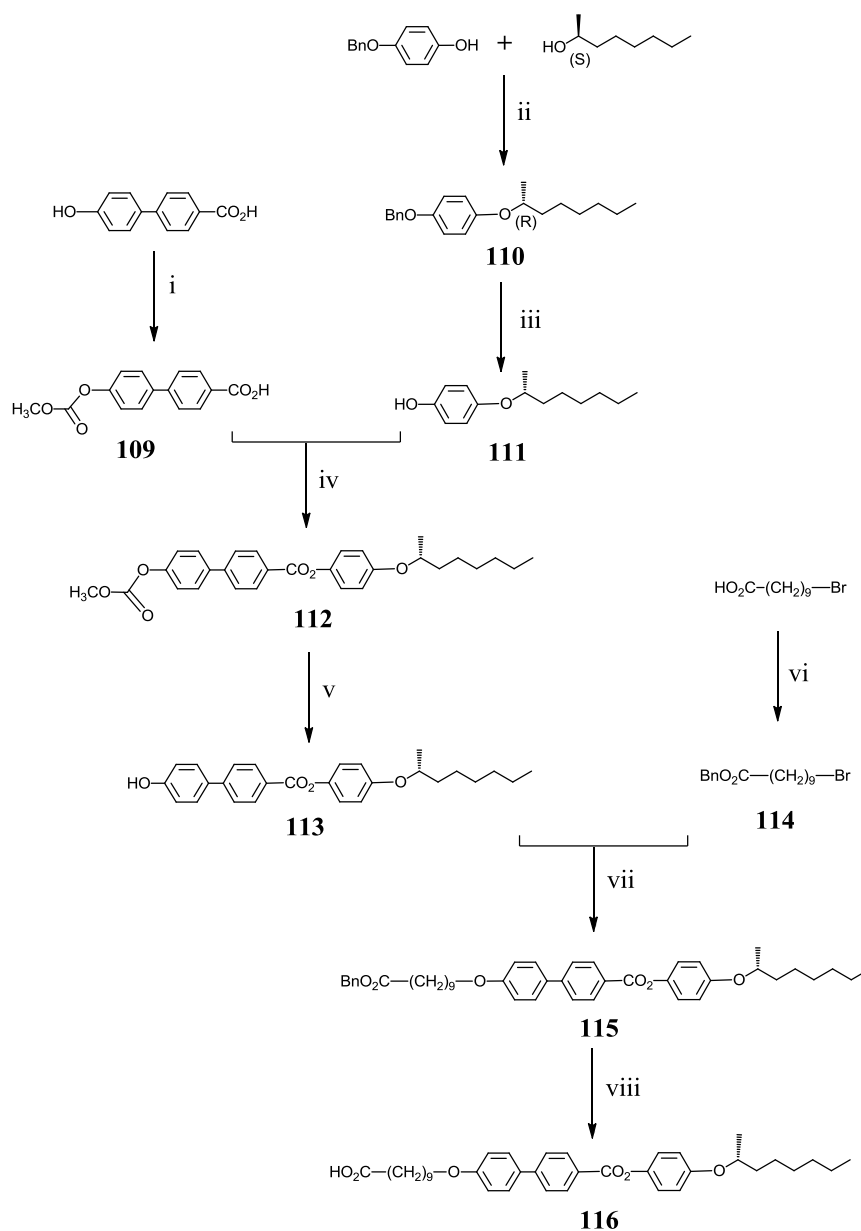
**Schéma 11.4** i) (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane,  $K_2CO_3$ , 18C6, butanone, reflux, 30h, 56% ;  
 ii) 6-bromohexanol,  $K_2CO_3$ , KI, DMF, 120°C, 24h, 48% ; iii) NaOH 11M, EtOH, reflux, 3h, 90% ;  
 iv) 1-bromooctane, KOH, EtOH, reflux, 1 nuit, 32% ; v) acide 4-benzyloxybenzoïque, DCC, DPTS,  $CH_2Cl_2$  sec,  
 t. a., 1 nuit, 94% ; vi)  $H_2$  4 bars, Pd/C,  $CH_2Cl_2$ /EtOH, t. a., 6h, 99% ; vii) DCC, DPTS,  $CH_2Cl_2$  sec, t. a., 1 nuit,  
 90%.



**Schéma 11.5** : i) Bromure de benzyle,  $K_2CO_3$ , 18C6, acétone, reflux, 1 nuit, 84% ; ii) KOH, MeOH, reflux, 4h, 71% ; iii) DCC, DPTS,  $CH_2Cl_2$ , t.a., 1 nuit, 87% ; iv)  $H_2$  4 bars, Pd/C,  $CH_2Cl_2$ /EtOH, t.a., 6h, 94% ; v) DCC, DPTS,  $CH_2Cl_2$  sec, t.a., 1 nuit, 75%.



### 11.2.3 Schémas de synthèse des dendrons poly(aliphatiques esters) smectiques chiraux



**Schéma 11.7** i) Chloroformate de méthyle, NaOH, H<sub>2</sub>O, -10°C, 3h, 97% ; ii) PPh<sub>3</sub>, DEAD, THF, t.a., 1 nuit, 75% ; iii) Pd/C, H<sub>2</sub> 4bars, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, t.a., 1 nuit, 99% ; iv) DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t. a., 1 nuit, 70% ; v) NH<sub>3</sub>, EtOH, t.a., 1 nuit, 48% ; vi) BnOH, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t. a., 1 nuit, 71% ; vii) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18C6, acétone, 60°C, 6h, 88% ; viii) Pd/C, H<sub>2</sub> 4bars, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, t.a., 1 nuit, 99%.



### 11.3 Annexe III : Mn, Mw et polydispersité des composés

Composés	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	Polydispersité
<b>1</b>	2525	2547	1,01
	2515	2535	1,01
<b>2</b>	2491	2510	1,01
	2485	2506	1,01
<b>3</b>	5060	5104	1,01
	5073	5109	1,01
<b>8</b>	4810	4855	1,01
	4806	4854	1,01
<b>22</b>	3000	3029	1,01
	2997	3020	1,01
<b>23</b>	2713	2736	1,01
	2706	2726	1,01
<b>24</b>	3165	3193	1,01
	3152	3186	1,01
<b>27</b>	2485	2509	1,01
	2475	2502	1,01
<b>28</b>	2875	2905	1,01
	2862	2896	1,01
<b>31</b>	2419	2449	1,01
	2399	2421	1,01
<b>33</b>	2964	2993	1,01
	2935	2953	1,01
<b>35</b>	2420	2449	1,01
	2407	2429	1,01
<b>36</b>	5474	5546	1,01
	5403	5449	1,01

<b>Composés</b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>Polydispersité</b>
<b>37</b>	5657	5743	1,01
	5610	5677	1,01
<b>39</b>	4751	4809	1,01
	4701	4745	1,01
<b>40</b>	5292	5350	1,01
	5094	5152	1,01
<b>42</b>	2506	2532	1,01
	2492	2516	1,01
<b>44</b>	4218	4275	1,01
	4230	4277	1,01
<b>46</b>	7504	7610	1,01
	7522	7627	1,01
<b>47</b>	7524	7604	1,01
	7474	7538	1,01
<b>48</b>	9203	9308	1,01
	9197	9303	1,01
<b>49</b>	7025	7110	1,01
	6990	7086	1,01
<b>55</b>	2616	2641	1,01
	2613	2638	1,01
<b>56</b>	1373	1389	1,01
			1,01
<b>57</b>	2715	2746	1,01
	2710	2737	1,01
<b>58</b>	3082	3134	1,01
	3075	3122	1,01
<b>59</b>	3187	3257	1,01
	3174	3246	1,01

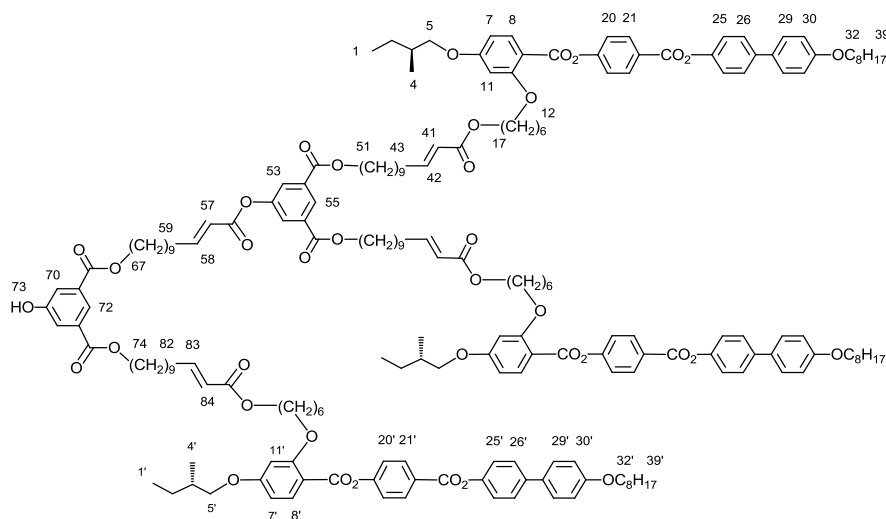
Composés	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	Polydispersité
<b>63</b>	3651	3698	1,01
	3626	3665	1,01
<b>64</b>	3655	3717	1,01
	3639	3698	1,01
<b>78</b>	1390	1411	1,01
	1382	1401	1,01
<b>79</b>	2901	2930	1,01
	2888	2917	1,01
<b>80</b>	3126	3158	1,01
	3119	3141	1,01
<b>81</b>	3348	3390	1,01
	3321	3358	1,01
<b>82</b>	3276	3313	1,01
	3248	3281	1,01
<b>83</b>	3990	4035	1,01
	3949	3989	1,01
<b>85</b>	2347	2377	1,01
	2324	2352	1,01
<b>86</b>	2461	2495	1,01
	2451	2483	1,01
<b>87</b>	2721	2749	1,01
	2703	2735	1,01
<b>90</b>	4892	4943	1,01
	4869	4904	1,01
<b>91</b>	4988	5044	1,01
	4944	4990	1,01

Les valeurs de la première et deuxième lignes correspondent à celles obtenues par détecteur UV et réfractomètre IR, respectivement.

Tous les indices de polydispersités sont très proche de l'unité ce qui confirme la pureté des composés. Il faut noter que les masses moléculaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ), déterminées par GPC, sont différentes des masses réelles du fait de la grande différence entre la structure chimique de nos composés et celle de la référence utilisée pour la calibration (polystyrène).

## 11.4 Annexe IV : Analyses des structures des composés non-souhaités

### Composé 61



### 61\*

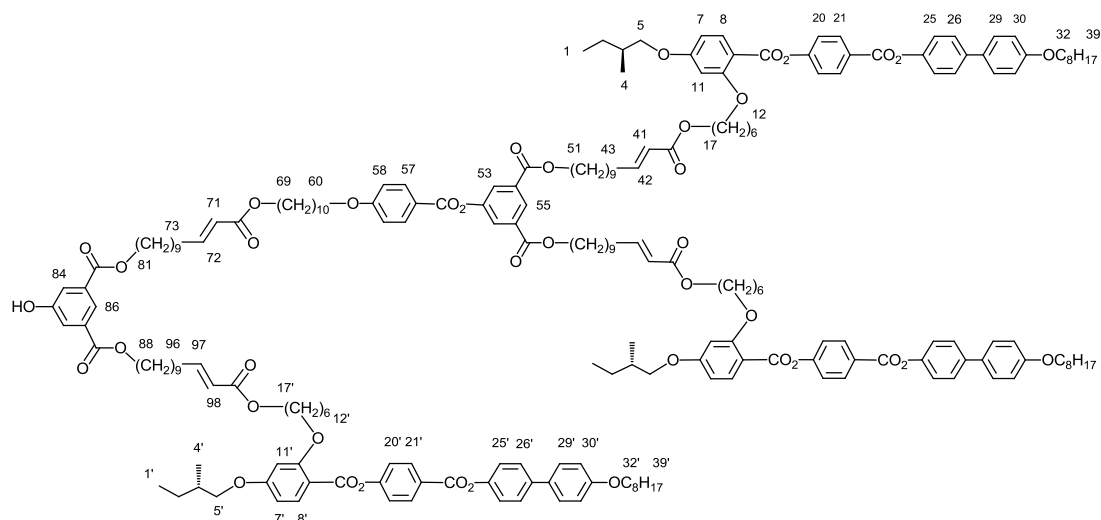
Un mélange de **53** (36 mg ; 0,073 mmol), de **59** (345 mg ; 0,17 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (14 mg ; 0,014 mmol) est dissous dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/0,3 à 10/0,5), puis avec une colonne de gel bio-rad SX1 (éluant : toluène) et enfin par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/0,5). **61** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 8% (19 mg).

RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,50 (t, 1H, H55) ; 8,26 (d, 6H, H21 et H21') ; 8,17 (t, 1H, H72) ; 8,02 (d, 3H, H8 et H8') ; 7,94 (t, 2H, H53) ; 7,64 (d, 2H, H70) ; 7,62 (d, 6H, H26 et H26') ; 7,54 (d, 6H, H29 et H29') ; 7,36 (d, 6H, H20 et H20') ; 7,27 (d, 6H, H30 et H30') ; 7,21 (dt, 1H, H58) ; 6,98 (d, 6H, H25 et H25') ; 6,92 (dt, 3H, H42 et H83) ; 6,61 (s, 1H, OH) ; 6,57 (dd, 3H, H7 et H7') ; 6,54 (d, 3H, H11 et H11') ; 6,02 (dt, 1H, H57) ; 5,79 (dt, 3H, H41 et H84) ; 4,31 (série de t, 8H, H51, H67 et H74) ; 4,06 (t, 12H, H12, H12', H17 et H17') ; 4,00 (t, 6H, H32 et H32') ; 3,93-3,81 (2dd, 6H, H5 et H5') ; 2,29 (q, 2H, H59) ; 2,16 (q, 6H, H43 et H82) ; 1,90-1,23 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 9H, H4 et H4') ; 0,97 (t, 9H, H1 et H1') ; 0,90 (t, 9H, H39 et H39').

NMR- $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 167,00 ; 165,81 ; 165,37 ; 165,27 ; 164,94 ; 163,64 ; 162,14 ; 159,30 ; 156,03 ; 153,53 ; 151,23 ; 150,31 ; 149,91 ; 149,85 ; 139,01 ; 134,74 ; 132,78 ; 132,75 ; 132,72 ; 131,95 ; 128,37 ; 127,91 ; 127,32 ; 127,05 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,43 ; 120,76 ; 120,10 ; 115,14 ; 110,82 ; 110,79 ; 105,99 ; 100,36 ; 73,57 ; 69,12 ; 68,52 ; 66,12 ; 65,78 ; 64,46 ; 35,09 ; 32,83 ; 32,54 ; 32,48 ; 32,23 ; 29,76 ; 29,71 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,61 ; 29,53 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,37 ; 28,99 ; 28,42 ; 28,31 ; 28,24 ; 26,42 ; 26,33 ; 26,28 ; 26,04 ; 26,02 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,27 ; 11,48.

MS (MALDI) : 3274,91  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

## Composé 66



## 66\*

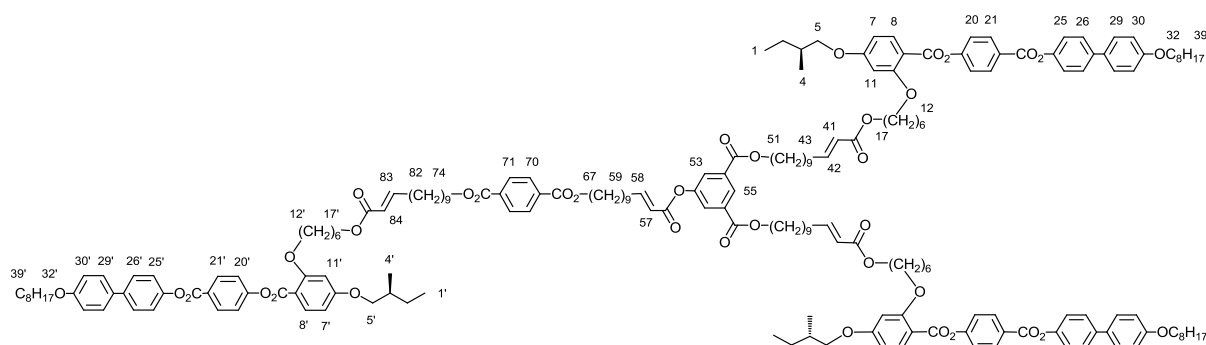
Un mélange de **53** (39 mg ; 0,08 mmol), de **64** (463 mg ; 0,20 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (17 mg ; 0,02 mmol, 10 mol%) est dissous dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée à reflux pendant 20 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/0,3 à 10/0,5), puis par une colonne de gel bio-rad SX1 (éluant : toluène) et enfin par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/0,5). Le composé **66** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 9% (25mg).

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,54 (t, 1H, H55) ; 8,26 (d, 6H, H21 et H21') ; 8,17 (t, 1H, H87) ; 8,13 (d, 2H, H58) ; 8,01 (2d superposé, 5H, H8, H8' et H 53) ; 7,65 (2d superposé, 8H, H26, H26' et H85) ; 7,62 (d, 6H, H29 et H29') ; 7,36 (d, 6H, H20 et H20') ; 7,27 (d, 6H, H30 et H30') ; 6,98 (2d superposé, 8H, H25, H25' et H59) ; 6,92 (2dt superposé, 4H, H42, H73 et H98) ; 6,56 (dd, 3H, H7 et H7') ; 6,54 (d, 3H, H11 et H11') ; 5,80 (2dt superposé, 3H, H41, H72 et H99) ; 4,30 (série de t, 10H, H51, H70, H82 et H89) ; 4,06 (série de t, 14H, H12, H12', H17, H17' et H61) ; 4,00 (t, 6H, H32 et H32') ; 3,93-3,81 (2dd, 6H, H5 et H5') ; 2,17 (q, 8H, H43, H74 et H97) ; 1,91-1,28 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 9H, H4 et H4') ; 0,97 (t, 9H, H1 et H1') ; 0,90 (t, 9H, H39 et H39').

NMR-<sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 166,94 ; 165,81 ; 165,40 ; 165,36 ; 165,30 ; 164,93 ; 164,30 ; 163,62 ; 162,16 ; 162,13 ; 159,30 ; 156,04 ; 150,31 ; 149,91 ; 149,86 ; 149,80 ; 139,01 ; 134,74 ; 132,81 ; 132,78 ; 132,74 ; 132,65 ; 131,95 ; 128,38 ; 127,90 ; 127,48 ; 127,05 ; 122,71 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,49 ; 121,44 ; 120,75 ; 115,14 ; 114,78 ; 110,84 ; 105,98 ; 100,36 ; 73,56 ; 69,12 ; 68,84 ; 68,52 ; 66,13 ; 65,78 ; 64,48 ; 64,42 ; 35,09 ; 32,53 ; 32,51 ; 32,48 ; 32,22 ; 29,82 ; 29,76 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,61 ; 29,58 ; 29,52 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,05 ; 29,00 ; 28,95 ; 28,41 ; 28,36 ; 28,30 ; 26,42 ; 26,31 ; 26,04 ; 26,01 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,47.

MS (MALDI) : 3551,11 [M+Na]<sup>+</sup>.

## Composé 68



## 68\*

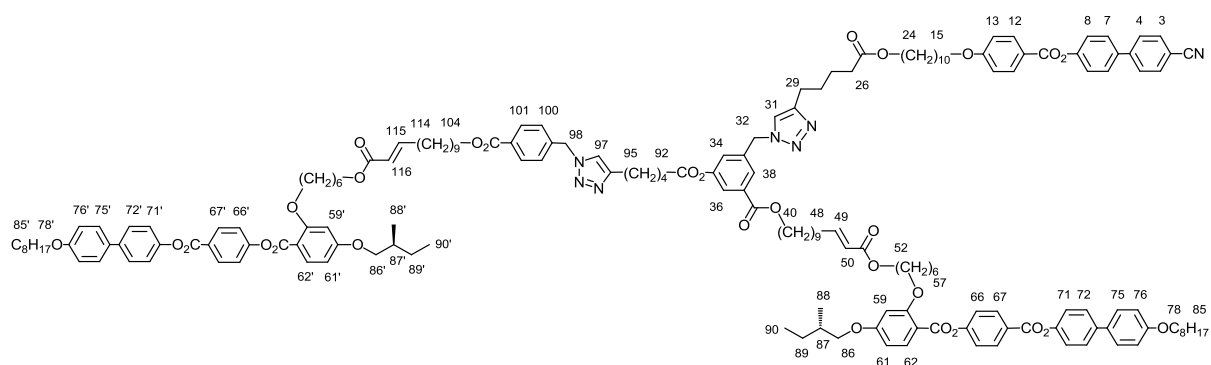
Un mélange de **54** (28 mg ; 0,06 mmol), de **59** (360 mg ; 0,15 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (5 mg ; 0,006 mmol) est dissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec (12 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/0,0 et 10/0,3), puis la colonne de gel bio-rad SX1, éluant toluène et enfin CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10/0,3). Le composé **68** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 12% (23 mg).

RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,50 (t, 1H, H55) ; 8,27 (d, 6H, H21 et H21') ; 8,08 (s 4H, H70 et H71) ; 8,02 (d, 3H, H8 et H8') ; 7,94 (t, 2H, H53) ; 7,62 (d, 6H, H26 et H26') ; 7,55 (d, 6H, H29 et H29') ; 7,37 (d, 6H, H20 et H20') ; 7,28 (d, 6H, H30 et H30') ; 7,21 (dt, 1H, H58) ; 6,98 (d, 6H, H25 et H25') ; 6,92 (dt, 3H, H42 et H83) ; 6,57 (dd, 3H, H7 et H7') ; 6,54 (d, 3H, H11 et H11') ; 6,03 (dt, 1H, H57) ; 5,79 (dt, 3H, H41 et H84) ; 4,31 (série de t, 8H, H51, H67 et H74) ; 4,06 (t, 12H, H12, H12', H17 et H17') ; 4,00 (t, 6H, H32 et H32') ; 3,93-3,81 (2dd, 6H, H5 et H5') ; 2,30 (q, 2H, H59) ; 2,17 (q, 6H, H43 et H82) ; 1,90-1,23 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 9H, H4 et H4') ; 0,97 (t, 9H, H1 et H1') ; 0,90 (t, 9H, H39 et H39').

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  166,86 ; 166,03 ; 165,34 ; 165,24 ; 164,92 ; 163,58 ; 162,11 ; 159,31 ; 156,05 ; 153,46 ; 150,32 ; 149,71 ; 139,00 ; 134,72 ; 132,79 ; 132,76 ; 131,94 ; 129,71 ; 128,37 ; 127,90 ; 127,31 ; 127,04 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,46 ; 120,09 ; 115,14 ; 110,87 ; 105,97 ; 100,36 ; 73,56 ; 69,12 ; 68,51 ; 66,09 ; 65,87 ; 64,39 ; 35,09 ; 32,87 ; 32,53 ; 32,23 ; 29,78 ; 29,76 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,61 ; 29,54 ; 29,41 ; 29,01 ; 28,99 ; 28,43 ; 26,42 ; 26,36 ; 26,31 ; 26,04 ; 26,02 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,47.

MS (MALDI) : 3258,92  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

## Composé 89



## 89\*

Un mélange de **87** (300 mg ; 0,14 mmol), de **85** (300 mg ; 1,74 mmol) et de catalyseur de Grubbs de deuxième génération (12 mg ; 0,014 mmol) est dissous dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée à reflux pendant 16 heures dans milieu d'argon. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/1,0 à 10/1,5), puis par une colonne de gel bio-rad SX1 (éluant : toluène) et enfin par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 10/1,5). Le composé **89** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 12% (48 mg).

RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,26 (d, 4H, H67 et H67') ; 8,13 (d, 2H, H12) ; 8,00 (2d superposé, 4H, H62, H62' et H101) ; 7,80 (t, 1H, H36) ; 7,74 (d, 4H, H3 et H4) ; 7,67 (d et t superposé, 3H, H7 et H34) ; 7,62 (d, 4H, H72 et H72') ; 7,54 (d, 4H, H75 et H75') ; 7,36 (d, 4H, H71 et H71') ; 7,34 – 7,20 (m, 10H, H8, H31, H66, H66', H97 et H100) ; 7,15 (t, 1H, H38) ; 6,99 (2d superposé, 6H, H13, H76 et H76') ; 6,92 (dt, 2H, H49 et H115) ; 6,57 (dd, 2H, H61 et H61') ; 6,54 (d, 2H, H59 et H59') ; 5,78 (dt, 2H, H50 et H116) ; 5,53 (s, 2H, H32) ; 5,51 (s, 2H, H98) ; 4,27 (2t superposé, 4H, H24 et H40) ; 4,08 – 3,98 (série de t, 16H, H15, H52, H52', H57, H57', H78 et H104) ; 3,93-3,81 (2dd, 6H, H5 et H5') ; 2,73 (t, 2H, H26) ; 2,68 (t, 2H, H92) ; 2,58 (t, 2H, H95) ; 2,30 (t, 2H, H29) ; 2,16 (q, 4H, H48 et H114) ; 1,90-1,23 (m, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H88) ; 0,97 (t, 6H, H90) ; 0,90 (t, 6H, H85).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz ; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 173,71 ; 171,98 ; 166,87 ; 166,19 ; 165,35 ; 165,08 ; 164,93 ; 164,12 ; 163,59 ; 162,12 ; 159,31 ; 156,05 ; 152,04 ; 151,55 ; 150,32 ; 149,72 ; 148,77 ; 148,48 ; 145,04 ; 140,51 ; 139,00 ; 137,65 ; 134,73 ; 133,10 ; 133,03 ; 132,78 ; 132,55 ; 131,94 ; 131,13 ; 130,37 ; 128,66 ; 128,38 ; 128,02 ; 128,01 ; 127,91 ; 127,04 ; 126,38 ; 125,87 ; 123,22 ; 122,93 ; 122,63 ; 122,37 ; 121,61 ; 121,47 ; 121,36 ; 121,25 ; 119,18 ; 115,15 ; 114,71 ; 111,38 ; 110,86 ; 105,98 ; 100,36 ; 73,56 ; 69,12 ; 68,82 ; 68,52 ; 66,02 ; 65,61 ; 64,70 ; 64,40 ; 35,09 ; 34,26 ; 34,18 ; 32,53 ; 32,23 ; 29,85 ; 29,82 ; 29,77 ; 29,70 ; 29,67 ; 29,65 ; 29,60 ; 29,54 ; 29,51 ; 29,47 ; 29,41 ; 29,16 ; 29,07 ; 29,02 ; 28,98 ; 28,43 ; 26,42 ; 26,34 ; 26,31 ; 26,28 ; 26,04 ; 26,02 ; 25,68 ; 25,62 ; 24,86 ; 24,58 ; 23,06 ; 16,60 ; 14,26 ; 11,48.

MS (MALDI) : 2886,65 [M+Na]<sup>+</sup>.